



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**PŘÍPRAVA GRAFENOVÝCH NANOSTRUKTUR PRO
APLIKACE**

PREPARATION OF GRAPHENE NANOSTRUCTURES FOR APPLICATIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jana Midlíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Zuzana Lišková, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Studentka: **Jana Midlíková**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Zuzana Lišková, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Příprava grafenových nanostruktur pro aplikace

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Grafen je v posledních letech intenzivně zkoumán. Měření jeho elektrických transportních vlastností významně přispívá k charakterizaci jeho kvality a úrovně dopování. V bakalářské práci bude připraveno jednoduché elektronické zařízení na bázi exfoliovaného grafenu. Studentka bude připravovat grafenové a tenké grafitové vrstvy a vytvářet struktury pro kontaktování grafenu pomocí litografie elektronovým svazkem. Na vyrobených grafenových strukturách budou měřeny transportní vlastnosti a bude zkoumán a diskutován vliv dopování na jejich vodivost.

Cíle bakalářské práce:

1. Vypracovat rešeršní studii týkající se vlastností grafenu, jeho výroby a měření elektrických transportních vlastností na něm.
2. Vytvořit kontakty na grafenových vrstvách pomocí více krokové litografie elektronovým svazkem.
3. Měřit transportní vlastnosti grafenu a diskutovat vliv dopování na vodivost grafenu.

Seznam literatury:

Novoselov, K. S., Geim, A. K., et al.: Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, Vol. 306, No. 5696, 2004, p. 666.

McCord, M. A., Rooks, M. J.: Electron beam lithography. In SPIE Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication. 1997, p. 776

Schroder, D. K.: Semiconductor material and device characterization. New Jersey: John Wiley and Sons, 2006, p. 779.

Pinto, H., Markevich, A.: Electronic and electrochemical doping of graphene by surface adsorbates. Belstein Journal of Nanotechnology, Vol. 5, 2014, p. 1842-1848.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Práca sa zaoberá prípravou grafénových nanoštruktúr a ich aplikáciami pri meraní elektrických transportných vlastností grafénu. Grafénové vrstvy sú pripravované mechanickou exfoliáciou dvoma spôsobmi, pomocou lepiacej pásky alebo pomocou elastomerného filmu. Na exfoliovaných grafénových šupinkách sú vytvárané kontakty litografiou elektrónovým zväzkom, pomocou ktorých sa meria odpor grafénových vrstiev. Merania transportných vlastností grafénu prebiehajú v dvoch prostrediach, a to na vzduchu a vo vákuu. Z nameraných hodnôt sú stanovené hodnoty pohyblivosti a koncentrácie nosičov náboja pripravenej grafénovej nanoštruktúry.

Summary

The thesis deals with preparation of graphene nanostructures and their applications in the measurement of electrical transport properties of graphene. Graphene layers are prepared by mechanical exfoliation in two ways, by using adhesive tape or elastomeric film. The contacts for measurement of graphene layers resistance are fabricated by electron beam lithography on exfoliated graphene flakes. Measurements of graphene transport properties take place in two environments, in air and in vacuum. Mobility and concentration of charge carriers of prepared graphene nanostructure are determined from the measured values.

Klíčová slova

grafén, litografia elektrónovým zväzkom, mechanická exfoliácia, príprava grafénových nanoštruktúr, meranie elektrických transportných vlastností

Keywords

graphene, electron beam lithography, mechanical exfoliation, preparation of graphene nanostructures, measurement of electrical transport properties

MIDLÍKOVÁ, J. *Příprava grafenových nanostruktur pro aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 45 s. Vedoucí Ing. Zuzana Lišková, Ph.D.

ČESTNÉ VYHLÁSENIE

Čestne vyhlasujem, že túto bakalársku prácu som vypracovala samostatne, na základe konzultácií a odborného vedenia Ing. Zuzany Liškovej, Ph.D., s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov. Ďalej čestne vyhlasujem, že zoznam použitých zdrojov obsahuje všetky pramene, z ktorých som pri písaní práce čerpala.

V Brne, 24.5.2016

Jana Midlíková

POĎAKOVANIE

Týmto by som chcela poďakovať všetkým, ktorí mi akýmkoľvek spôsobom pomohli pri písaní a spracovaní tejto bakalárskej práce. Moje poďakovanie patrí najmä vedúcej práce, Ing. Zuzane Liškovej, Ph.D., za odborné vedenie, ochotu a za cenné rady a podnety, ktoré mi poskytovala počas tvorby bakalárskej práce. Ďalej ďakujem Ing. Martinovi Konečnému za jeho pomoc pri analýze vzoriek Ramanovou spektroskopiou, Ing. Pavlovi Procházkovi za pomoc pri meraní transportných vlastností, Ing. Vojtěchovi Švarcovi a Ing. Lukášovi Kormošovi za pomoc pri depozícii zlata. Osobitné poďakovanie patrí mojim rodičom a mojim najbližším, bez ich podpory a pomoci by som to určite nezvládla.

Jana Midlíková

Obsah

Úvod	3
1 Uhlík	5
1.1 Modifikácie uhlíka	5
2 Grafén	7
2.1 Stabilita	7
2.2 Metódy prípravy	8
2.2.1 Depozícia z plynnej fázy	8
2.2.2 Epitaxný rast na karbide kremíka	9
2.2.3 Mikromechanické štiepenie	9
2.3 Vlastnosti	10
2.4 Monovrstva verus dvojvrstva	13
3 Metódy zobrazovania grafénu	15
3.1 Optická mikroskopia	15
3.2 Mikroskopia atómových síl	16
3.3 Ramanova spektroskopia	17
4 Litografia elektrónovým zväzkom	19
4.1 Rezist	19
4.2 Rastrovací elektrónový mikroskop	21
5 Meranie transportných vlastností	23
6 Experimentálna časť	25
6.1 Príprava substrátu	25
6.2 Tvorba grafénových kontaktov	25
6.3 Proces exfoliácie	27
6.4 Zobrazovanie grafénu	29
6.5 Druhý litografický krok	31
6.6 Kontaktovanie vzoriek do držiakov	32
6.7 Meranie rezistivity grafénovej dvojvrstvy	34
6.7.1 Meranie rezistivity s hradlovým napätím na vzduchu	35
6.7.2 Meranie rezistivity s hradlovým napätím vo vákuu	36
Záver	39
Literatúra	41
Zoznam použitých skratiek	45

Úvod

Kto by to bol povedal, že obyčajná ceruzka môže v sebe ukrývať taký poklad? To, čo v ceruzke nazývame tuha, je v podstate jedna z modifikácií uhlíka, grafit, ktorý sa skladá zo súboru naukladaných uhlíkových vrstiev. Jednu takúto vrstvu atómov uhlíka, viazaných spolu v sieti opakujúcich sa šesťuholníkov v jednej rovine, nazývame grafén. Hoci je grafén teoreticky známy už takmer sedemdesiat rokov, nikto nečakal, že tak výnimočný materiál by mohol existovať vo voľnej prírode. Až do roku 2004, keď vedci Geim a Novoselov pôsobiaci na univerzite v Manchestri publikovali v článku [1] izolovanie jednej takejto uhlíkovej vrstvy, čím vlastne experimentálne prvýkrát pripravili grafén. Títo vedci zistili, že novo identifikované kúsky grafénu vykazujú mimoriadne vlastnosti ako napr. vysokú kvalitu kryštálov alebo chemickú stabilitu aj pri izbovej teplote. Navyše prišli na to, že jeho vodivostné elektróny sa pohybujú oveľa rýchlejšie ako tie, ktoré putujú obyčajnými kovmi a polovodičmi [2].

Pozoruhodné vlastnosti, ktoré sa snúbia v tomto jedinečnom materiáli, spustili vlnu medzinárodného výskumného záujmu a od svojho experimentálneho objavu predstavuje grafén rýchlo stúpajúcu hviezdu v oblasti fyziky a nanotechnológií. V súčasnosti grafén reprezentuje koncepcie novú triedu materiálov, ktoré sú len jeden atóm hrubé. Taktiež umožňuje bližšie nahliadnuť do tajov nízko-dimenzionálnej fyziky, ktorá neprestáva prekvapovať a poskytuje živnú pôdu pre rôzne aplikácie.

Cieľom tejto bakalárskej práce je vypracovanie rešeršnej štúdie týkajúcej sa vlastností grafénu, jeho výroby a meraní elektrických transportných vlastností na ňom, ďalej experimentálna príprava grafénových nanoštruktúr, vytvorenie kontaktov na grafénových vrstvách pomocou viackrokovej litografie elektrónovým svazkom a v neposlednom rade meranie transportných vlastností grafénu. Takto pripravený grafén s overenou vodivosťou môže byť neskôr použitý v celom rade aplikácií.

Táto práca je rozdelená do niekoľkých častí. Prvá časť pozostáva z prvých dvoch kapitol, kde po stručnom predstavení uhlíka a jeho modifikácií nasleduje kapitola venujúca sa grafénu, najznámejším metódam jeho prípravy, ale najmä jeho jedinečným vlastnostiam. V druhej časti sú popísané metódy a techniky potrebné na prípravu grafénových nanoštruktúr, a to metódy zobrazovania grafénu (tretia kapitola), elektrónová litografia (štvrtá kapitola) a meranie transportných vlastností (piata kapitola). Posledná časť práce (šiesta kapitola) je zameraná na samotný experiment, v ktorom sú pripravené grafénové nanoštruktúry metódou, známou ako metóda mikromechanického štiepania, ktorá stála za prvou izoláciou grafénu. Na rozdiel od fyzikov z Manchestra, sú na exfoliáciu okrem adhézne lepiacej pásky použité aj komerčne dostupné elastomérené filmy na báze polysiloxanu dodané firmou Gel-Pak. V experimente sú následne vytvárané kontakty na grafénových vrstvách pomocou viackrokovej litografie elektrónovým zväzkom a nakoniec sú na pripravených grafénových nanoštruktúrach merané transportné vlastnosti grafénu.

1 Uhlík

Uhlík (značka C) je chemický prvok IV.A skupiny s protónovým číslom šesť a elektrónovou konfiguráciou $1s^2 2s^2 2p^2$. Patrí k najdôležitejším a najzaujímavejším prvkom periodickej tabuľky. Hrá jedinečnú rolu v prírode, tvorí základ všetkých organických zlúčenín, a tým aj všetkých živých organizmov. Vo forme anorganickej zlúčeniny oxidu uhličitého sa nachádza v atmosfére a účastní sa pravdepodobne najpodstatnejšieho procesu na Zemi – fotosyntézy. Uhlík sa vyskytuje v niekoľkých rôznych štruktúrnych formách. Túto vlastnosť nazývame alotropia a jednotlivé formy sú alotropické modifikácie, ktoré sa líšia typom kryštálovej sústavy, fyzikálnymi a mechanickými vlastnosťami [3]. Tento typický nekovový prvok sa ako minerál v elementárnom stave vyskytuje v prírode v dvoch základných alotropických modifikáciách: grafit a diamant. V posledných rokoch boli však laboratórne vytvorené alebo v prírode objavené ďalšie jeho modifikácie ako grafén, uhlíkové nanotrúbice alebo fullerény [4].

1.1 Modifikácie uhlíka

Allotropické modifikácie uhlíka môžeme navyše rozdeliť z hľadiska počtu rozmerov v priestore, ktoré kryštál zaujíma (obr. 1.1). Tento parameter má významný vplyv na charakter materiálu, rovnaké chemické zlúčeniny môžu vykazovať výrazne odlišné vlastnosti v závislosti na tom, či sú usporiadané v trojrozmernej (3 rozmery, resp. 3 dimenzie – 3D), dvojrozmernej (2D), jednorozmernej (1D) alebo bezrozmernej (0D) kryštálovej štruktúre.

Trojrozmerné formy uhlíka (3D): Grafit (obr. 1.1b) je minerál kryštalizujúci v hexagonálnej sústave, pričom je to v prírode najčastejšie sa vyskytujúca modifikácia uhlíku. Skladá sa zo súboru rovnobežných vrstiev uhlíka s hrúbkou jeden atóm. Chemické väzby vo vnútri týchto vrstiev sú kovalentné, dané priblížením orbitálov s sp^2 hybridizáciou. Vrstvy spolu navzájom držia pomocou slabých interakcií tzv. van der Waalsových síl. To umožňuje grafitu ľahko sa rozštiepiť do vrstiev. Je elektricky vodivý. Patrí medzi najmäkšie známe minerály, ľahko sa otiera o papier. Tieto vlastnosti ho predurčili na to, aby našiel svoje využitie najmä ako tuha pri výrobe ceruziek a v priemysle ako mazivo [3].

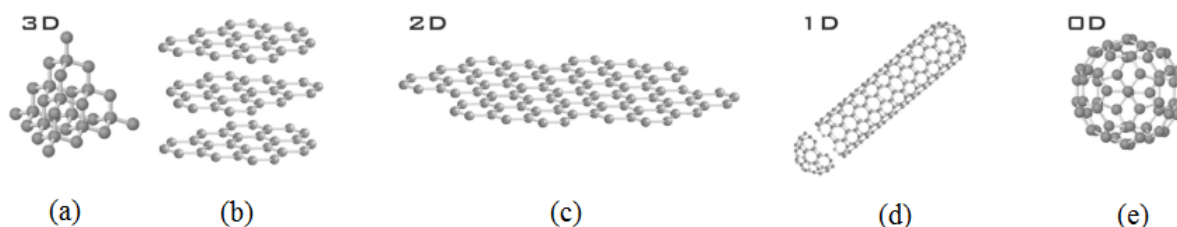
Diamant (obr. 1.1a) je kryštalická forma uhlíka s kubickou plošne centrovanou mriežkou a patrí k jednému z najvzácnejších a najdrahších minerálov. Jeho chemické väzby medzi atómami uhlíka sú kovalentné a vznikajú medzi valenčnými orbitálmi s sp^3 hybridizáciou. Je výnimočný hlavne pre svoje fyzikálne vlastnosti ako mimoriadna tvrdosť a odolnosť (najtvrdší známy prírodný minerál), vysoký index lomu, vysoká tepelná vodivosť, elektrická nevodivosť. Vďaka týmto vlastnostiam našiel diamant využitie najmä klenotníctve a takisto v priemysle ako súčasť rezných nástrojov [3].

Dvojrozmerné formy uhlíka (2D): Grafén (obr. 1.1c), jednoatómová vrstva uhlíka (resp. grafitu) predstavujúca 2D formu uhlíka, odolával akémukoľvek pokusu o experimentálne pozorovanie a zdal sa byť až donedávna nepolapiteľný. Tento prvý dvojdimenziálny materiál tvorí východiskový bod pre grafit, uhlíkové nanotrúbice a takisto fullerény [5]. Vďaka svojim mimoriadnym vlastnostiam si grafén okamžite pritiahol obrovskú po-

zornosť vedeckej komunity a zároveň spustil honbu po ďalších 2D materiáloch. Aj preto si zaslúži, aby mu bola venovaná celá nasledujúca kapitola, kde bude podrobne popísaný.

Jednorozmerné formy uhlíka (1D): Uhlíkové nanotrúbice (obr. 1.1d) sú ďalšou alotropickou modifikáciou uhlíka. Sú to v podstate grafénové vrstvy zrolované do drobných valcov. Majú schopnosť zachycovať veľké objemy plynov, iónov a vystužovať polymérne vlákna. Ich výroba vychádza z katalytického rozkladu plynov obsahujúcich vhodne viazaný uhlík na vhodných podložkách (katalyzátory obsahujúce nikel, železo apod.). Nanotrúbice majú takmer v celom objeme rovnakú hrúbku a môžu byť jednovrstvové alebo viacvrstvové. Spájajú v sebe sadu neobvyklých vlastností: chemických, elektronických, mechanických, optických a tepelných, ktoré inšpirovali množstvo inovatívnych potenciálnych aplikácií ako napríklad prenos liečiv v biomedicíne [4].

Bezrozmerné formy uhlíka (0D): Fullerény (obr. 1.1e) sú molekuly objavené v roku 1985. Skladajú sa z párneho počtu atómov uhlíka (20 atómov a viac) naviazaných do vrcholov päťuholníkov a šesťuholníkov, pričom tieto atómy sú priestorovo usporiadané do sférického, elipsoidálneho či podobného tvaru. V podstate ich môžeme považovať za grafénové vrstvy zabalené do tvaru gule. Fullerény vznikajú v elektrickom oblúku medzi grafitovými elektródami, je možné ich získať taktiež laserovým odparovaním grafitu. Za ich objav bola v roku 1996 udelená Nobelova cena za chémiu. Zatiaľ najstabilnejší známy fullerén je molekula obsahujúca 60 uhlíkových atómov, C_{60} , má 32 stien (12 päťuholníkov a 20 šesťuholníkov). V súčasnosti sú vlastnosti a metódy prípravy fullerénov veľmi intenzívne skúmané [4].



Obr. 1.1: Kryštálové štruktúry rôznych alotropov uhlíka: trojrozmerný (3D) diamant (a) a grafit (b); dvojrozmerný (2D) grafén (c); jednorozmerná (1D) nanotrúbica (d) a bezrozmerný (0D) fullerén (e). Prevzaté z [5].

2 Grafén

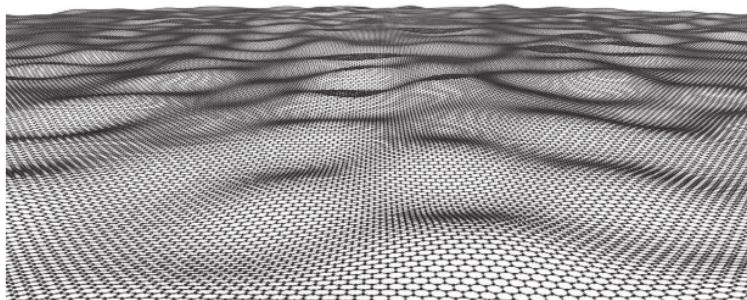
Grafén je pomenovanie pre dvojrozmerný (2D) atómový kryštál, ktorý sa skladá z atómov uhlíka s orbitálmi v hybridnom stave sp^2 , usporiadaných do hexagonálnej mriežky. Je to zároveň jednoatómová rovinná vrstva grafitu, ktorá je dostatočne izolovaná od svojho prostredia, aby bola považovaná za voľne stojacu [6]. Grafén môže byť zabalený do fullerénov, zrolovaný do nanotrubíc alebo poskladaný do grafitu (viď predošlá kapitola), je teda základným stavebným kameňom väčšiny uhlíkových materiálov. Všetky jeho atómy sú v podstate prístupné pre chemickú reakciu (na rozdiel od trojrozmerného prípadu, kde sa atómy vnútri kryštálu takých reakcií nemôžu zúčastniť), preto sa grafén dá chemicky modifikovať a je sľubný pre rôzne aplikácie, od elektroniky až po kompozitné materiály. Tento materiál je prvý známy dvojrozmerný atómový kryštál, najtenší doteraz pripravený objekt, najpevnejší materiál na svete [7]; je extrémne tepelne a elektricky vodivý [8]; veľmi pružný, nepriepustný pre niektoré molekuly [9] a zoznam jeho mimoriadnych vlastností sa stále rozširuje. Okrem toho, grafén demonštruje jedinečné elektrónové vlastnosti vďaka nositeľom náboja, ktoré sa chovajú ako nehmotné relativistické častice nazývané Diracove fermióny, čo umožňuje vyšetovanie relativistických kvantových javov v lavicovom experimente [10].

2.1 Stabilita

Grafén teoreticky existuje a používa sa na popis vlastností rôznych materiálov na báze uhlíka už od roku 1947, keď Phil Wallace prvýkrát spočítal jeho pásovú štruktúru ako štartovací bod k porozumeniu elektrónových vlastností grafitu [11]. Po dlhé roky bol však grafén, ako aj iné atómové monovrstvy, známy len ako neoddeliteľná súčasť väčších 3D štruktúr a predpokladalo sa, že neexistuje vo voľnom stave. To umocňovalo aj tvrdenie Landaua a Peierlsa, podľa ktorých boli 2D kryštály termodynamicky nestabilné a nemohli by existovať. Ich teória poukázala na to, že rozdielny príspevok tepelných fluktuácií v nízko-dimenzionálnych kryštálových mriežkach by mal viesť k takým posunom atómov, ktoré by boli porovnateľné s medziatómovými vzdialenosťami pri akejkoľvek konečnej teplote (viac viď [12]). Tento argument bol neskôr rozšírený Merminom a podporovaný aj množstvom experimentálnych pozorovaní. V skutočnosti, teplota topenia tenkých vrstiev rýchlo klesá s klesajúcou hrúbkou a vrstvy sa stanú nestabilnými, koagulujú na ostrovčeky pri hrúbke typicky desiatok atómových vrstiev, čo je dôsledkom skutočnosti, že systém sa snaží minimalizovať svoju povrchovú energiu. Preto bol grafén po dlhé roky známy len ako „akademický“ materiál [13]. Znenazdania sa existencia tohto materiálu neočakávane premenila na realitu, keď voľne stojaci grafén bol experimentálne vytvorený fyzikmi A. K. Geimom a K. S. Novoselovom, pôsobiacimi na univerzite v Manchestri. Svoj úspech pri izolácii jednoatómovej vrstvy grafénu metódou „lepiacej pásky“ („Scotch tape“) publikovali v roku 2004 článkom v *Science* [1]. Za priekupnícke experimenty týkajúce sa tohto dvojrozmerného materiálu získali v roku 2010 Nobelovu cenu za fyziku.

Izolovanie grafénu takisto prebudilo záujem o mnoho ďalších voľne stojacich 2D atómových kryštálov a ukázalo cestu k ich izolácii a syntéze. Zistilo sa, že 2D kryštály sú

nielen spojité, ale vykazujú aj vysokú kvalitu kryštálu. Tá je najvýraznejšia práve pre prípad grafénu, v ktorom nosiče náboja môžu cestovať tisíce medziatómových vzdialeností bez rozptylu [1]. Aj preto je existencia takýchto jednoatómových kryštálov nakoniec v súlade s teóriou. Získané 2D kryštály môžu byť v metastabilnom stave, pretože sú extrahované z 3D materiálov, zatiaľ čo ich malé veľkosti ($\ll 1$ mm) a silné väzby medzi atómami zabezpečujú, aby teplotné výkyvy nemohli viesť k vytváraniu dislokácií alebo k tvorbe iných porúch kryštálu aj pri zvýšenej teplote. Navyše, extrahované 2D kryštály sa stávajú vnútorne stabilnými jemným zvrásnením v tretej dimenzii (obr. 2.1). Takáto 3D deformácia vedie k zisku elastickej energie, ale potláča tepelné vibrácie, ktoré od určitej teploty môžu minimalizovať celkovú voľnú energiu [13].



Obr. 2.1: Grafické znázornenie grafénovej vrstvy v metastabilnom stave, ktorý sa prejavuje jemným zvlnením povrchu. Prevzaté z [14].

2.2 Metódy prípravy

Perspektíva technologických aplikácií grafénu je závislá na možnostiach jeho hromadnej výroby, čo súvisí aj s jeho cenovou dostupnosťou. Od prvej úspešnej prípravy grafénu bolo vyvinutých niekoľko ďalších metód prípravy grafénových vrstiev. V nasledujúcom texte sú popísané tie najznámejšie. Prvým dvom spomenutým metódam, založeným na epitaxnom raste grafénu, je v dnešnej dobe venovaná veľká pozornosť, lebo ponúkajú veľkoplošné grafénové vrstvy, čo ich robí sľubnými pre budúcu priemyselnú výrobu. Tretia metóda je slávna metóda „lepiacej pásky“, ktorá stála za prvou izoláciou grafénu. Táto metóda síce nie je zaujímavá pre priemysel, ale je dôležitá pre základný výskum vlastností grafénu.

2.2.1 Depozícia z plynnej fázy

Veľkoplošné grafénové vrstvy sú vytvárané metódou chemickej depozície z plynnej fázy (CVD¹). V tejto metóde dochádza k tvorbe grafénu rozkladom plynu obsahujúceho uhlík (napr. metánu) pri teplote okolo 1000 °C na povrchu kovového substrátu, ktorý slúži ako katalyzátor. Výber kovu ovplyvňuje kvalitu grafénových vrstiev. Najvhodnejším a najčastejšie používaným kovom je meď, napr. vo forme fólie, ktorú je nutné pred samotným rastom vyžehať vo vodíkovej atmosfére, čo zlepší čistotu fólie [15]. Výhodou tejto metódy je, že proces rastu grafénu prakticky zastavuje na jednej monovrstve. Mnoho aplikácií vyžaduje prenos grafénu z medenej fólie na dielektrický povrch alebo na iný substrát, pretože napr. elektrické vlastnosti CVD grafénu nemožno testovať na vodivých kovových podkladoch. Meď preto nie je vhodným nosným materiálom pre ďalšiu prácu a je nutné ju

¹z angl. *Chemical Vapor Deposition*

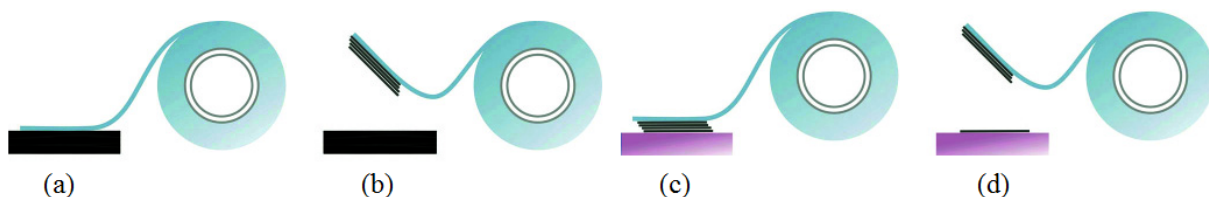
odstrániť. Grafénové vrstvy môžu byť separované z medenej fólie jej leptaním vo vhodnom leptadle napríklad v roztoku dusičnanu železitého [16]. Po rozpustení fólie sa grafénová vrstva uvedie do styku so zvoleným substrátom, vytiahne sa z roztoku a opakovaným ponorením do vody sa očistí od zvyškov leptadla. Proces prenosu často negatívne ovplyvňuje celistvosť, vlastnosti a kvalitu grafénu. Dochádza k tvorbe vrások, nečistôt, trhaniu a ďalším štrukturálnym defektom. Tieto javy výrazne potláča použitie polymérnej vrstvy PMMA (Polymetylmetakrylát) nanesej na povrch grafénu, ktorá spevňuje grafénovú monovrstvu v priebehu prenášania [15]. Napriek uvedenému problémom môže výsledný CVD grafén vykazovať elektrické transportné vlastnosti podobné tým, ktorými disponuje mechanicky exfoliovaný grafén. Aj preto sa táto metóda zdá byť jednou z najslubnejších pre aplikácie a sériovú výrobu [17, 18].

2.2.2 Epitaxný rast na karbide kremíka

Metóda epitaxného rastu grafénu na povrchu karbidu kremíku (SiC) je založená na tepelnom rozklade, ktorý sa dosahuje žiňaním pri vysokej teplote. Žiňaním prebehne rozklad hornej vrstvy kryštálov karbidu kremíka, kremíkové (Si) atómy desorbujú z povrchu a atómy uhlíka, zostávajúce na povrchu, sa usporiadajú a začnú sa viazať za vzniku epitaxných grafénových vrstiev. Tvorba grafénu začína v horných povrchových vrstvách SiC a postupuje dovnútra. Hlavnou nevýhodou tejto metódy sú pomerne vysoké náklady na substráty karbidu kremíka. Na druhej strane, kvalita grafénových vrstiev je pomerne vysoká, vrstvy nemusia byť prenášané na iný izolačný podklad a dosahujú veľkosť stoviek mikrometrov, čo dáva tejto metóde potenciál pre rôzne aplikácie [11, 12].

2.2.3 Mikromechanické štiepenie

Metóda mikromechanického štiepenia (obr. 2.2a – d), často označovaná ako metóda „lepiacej pásky“, je jednoduchý, nenáročný, ale zato účinný spôsob ako mechanicky oddeliť jednotlivé atómové roviny vrstevnatých materiálov. Opakovaným odlupovaním (exfoliáciou) pomocou lepiacej pásky vzniknú tenké vrstvy, v najlepšom prípade monovrstvy, tohto materiálu. Lepiaca páska sa následne pritlačí k zvolenému substrátu, pričom vrstvy priľnú k jeho povrchu. Rovnaká technika umožnila prvýkrát z grafitu izolovať grafén a následne študovať jeho vlastnosti [1].



Obr. 2.2: Výroba grafénu technikou mikromechanického štiepenia: k odlupnutiu niekoľkých vrchných vrstiev grafitu z objemového kryštálu sa použije lepiaca páska, ktorá sa priloží na grafit (a), následne sa od neho oddelí (b), páska s grafitickými vločkami sa potom pritlačí k zvolenému substrátu (c), opäť sa opatrne oddelí, pričom niektoré šupinky priľnú a ostanú na substráte aj po odstránení pásky (d). Prevzaté z [19].

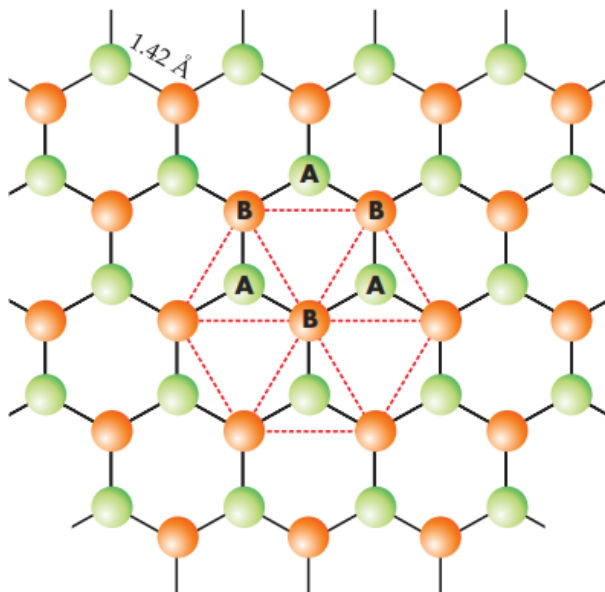
Táto originálna metóda poskytuje vysoko kvalitné grafénové kryštály až $100\ \mu\text{m}$ veľké [13], čo je dostačujúce pre väčšinu výskumných účelov. Navyše nevyžaduje veľké investície či zložité aparatury, vďaka čomu sa rýchlo rozšírila do laboratórií po celom svete.

Problém však je, že grafénové kryštály, ktoré zostanú na substráte, sú veľmi zriedkavé a skryté v „kope sena“ tisícov hrubších grafitových vločiek, preto si proces ich hľadania vyžaduje dávku trpezlivosti a takisto času [13]. Táto metóda síce nie je pre sériovú výrobu v súčasnosti použiteľná, avšak pravdepodobne zostane aj v dohľadnej dobe veľmi významná pre fundamentálny výskum a výrobu dôkazových koncepčných zariadení [6].

2.3 Vlastnosti

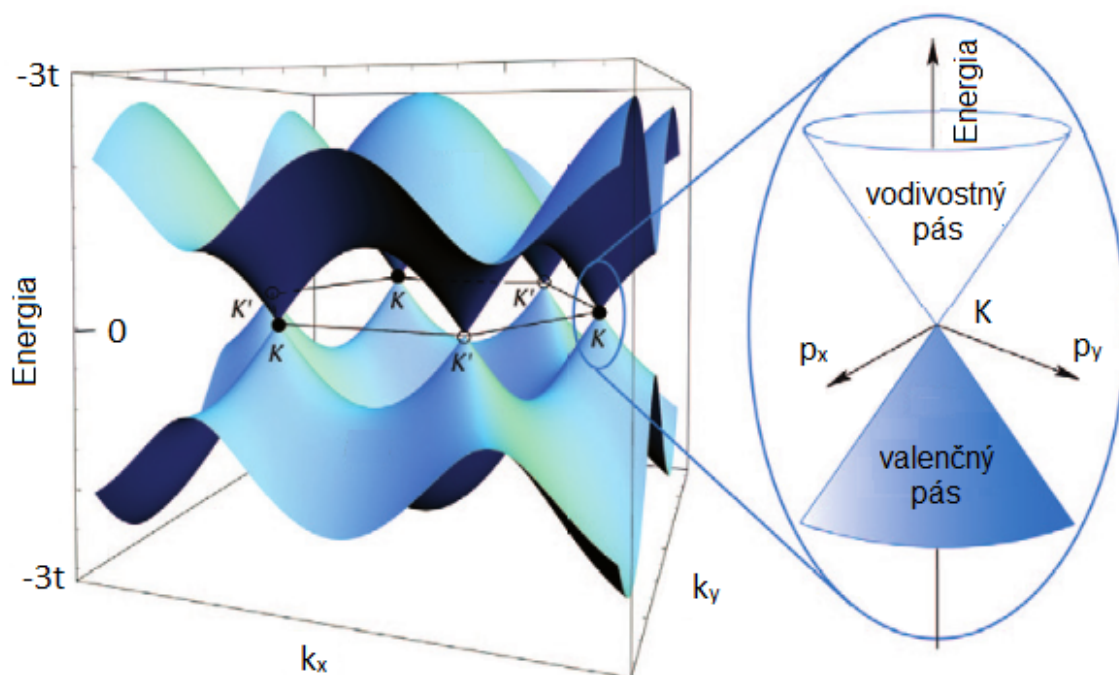
Grafén je jedinečnou kombináciou vlastností, ktoré sa pohromade nenachádzajú v žiadnom inom materiáli. V budúcnosti môže úspešne nahradiť mnoho materiálov v celom rade existujúcich aplikácií. Grafén vykazuje medzu pevnosti $\approx 40\ \text{N/m}$, dosahujúc tým teoretický limit, takisto vykazuje aj rekordné hodnoty tepelnej vodivosti pri izbovej teplote $\approx 5000\ \text{W/mK}$ (vedie teplo $10\times$ lepšie ako meď) a Youngov modul pružnosti $\approx 1\ \text{TPa}$ [6]. Je ho možno elasticky natiahnuť až o $20\ \%$ ako žiadny iný kryštál. Tiež vykazuje súčasne vysokú ohybnosť a krehkosť. Tieto pozorovania boli čiastočne očakávané na základe predchádzajúcich štúdií uhlíkových nanotrubic a grafitu. Rovnako je zaujímavé pozorovanie, že jeden atóm hrubá vrstva grafénu je nepriepustná pre plyny, vrátane hélia [6]. Napriek tomu, že je takmer transparentný a jeho hrúbka je len jeden atóm, konkrétne $0,335\ \text{nm}$ [20], absorbuje pomerne veľkú časť svetelnej energie. V infračervenej limite je absorpčný koeficient grafénu presne $\pi a \approx 2,3\ \%$, kde a je konštanta jemnej štruktúry [6].

Čo naozaj robí grafén unikátnym, sú však jeho elektrické vlastnosti. Tie sú dôsledkom hexagonálnej symetrie kryštálovej mriežky grafénu, ktorá má dva atómy uhlíka v elementárnej bunke označené ako A a B s medziatómovou vzdialenosťou $0,142\ \text{nm}$ [20]. Mriežka potom vyzerá ako prienik dvoch trojuholníkových podmriežok, pričom každá je tvorená iba jedným zo spomenutých dvoch atómov (obr. 2.3).



Obr. 2.3: Mriežka grafénu tvorená dvoma trojuholníkovými podmriežkami. Prevzaté z [21].

Každý atóm uhlíka má jeden s orbitál a tri p (p_x, p_y, p_z) orbitály. Orbitál s a orbitály p_x, p_y , ktoré ležia v rovine mriežky, majú podiel na silnej kovalentnej väzbe so susednými atómami a neprispievajú k jeho vodivosti. Zostávajúce p_z orbitály uhlíkových atómov, orientované kolmo k rovine mriežky grafénu, vytvárajú π -väzby nad a pod rovinou mriežky grafénu. A práve elektróny tvoriace tieto π -väzby majú najväčší vplyv na elektrické vlastnosti grafénu. Vytvorí sa zaplnený valenčný pás a prázdny vodivostný pás (obsadené a prázdne stavy oddeľuje Fermiho energia), ktoré sa dotýkajú v dvoch bodoch K a K' Brillouinovej zóny a vytvárajú typické energetické spektrum grafénu kužeľovitého tvaru bez zakázaného pásu (obr. 2.4). Grafén je teda polovodič s nulovým zakázaným pásom energií a na rozdiel od iných pevných látok sú jeho elektróny považované za častice s nulovou efektívnou hmotnosťou [19, 21].



Obr. 2.4: Energiové pásy grafénu. Čierna spojnice predstavuje Fermiho energiu pre nedopovaný grafénový kryštál. V jej blízkosti je energiové spektrum charakterizované šiestimi dvojitémi kužeľmi, kde je disperzná relácia lineárna. Zväčšenie energiových pásov (vpravo) v blízkosti Diracovho bodu K zobrazuje zaplnený valenčný pás (dole) a prázdny vodivostný pás (hore). Prevzaté z [14].

Zdôvodnenie týchto neobvyklých faktov súvisí s disperznou reláciou týchto častíc, teda so závislosťou ich energie E na (kvázi-)hybnosti p . Bežný polovodič má plne zaplnený valenčný pás a od prázdneho vodivostného pásu je oddelený pásom zakázaných energií. Jeho disperzná relácia je parabolická a polovodič sa stáva lepším vodičom pomocou dopovania prímesovými atómami, ktoré spôsobujú vznik energetických hladín vnútri zakázaného pásu tesne pod vodivostným pásom (donorové prímesové hladiny – polovodič typu n) alebo nad valenčným pásom (akceptorové prímesové hladiny – polovodič typu p) [22].

V prípade grafénu, ako už bolo spomenuté, nie je prekvapivo vodivostný a valenčný pás oddelený, ale dotýkajú sa v bodoch reciprokeho priestoru, ktoré sa obvykle nazývajú Diracove body. Pokiaľ grafén nie je dopovaný, elektróny zaplňujú valenčný pás práve

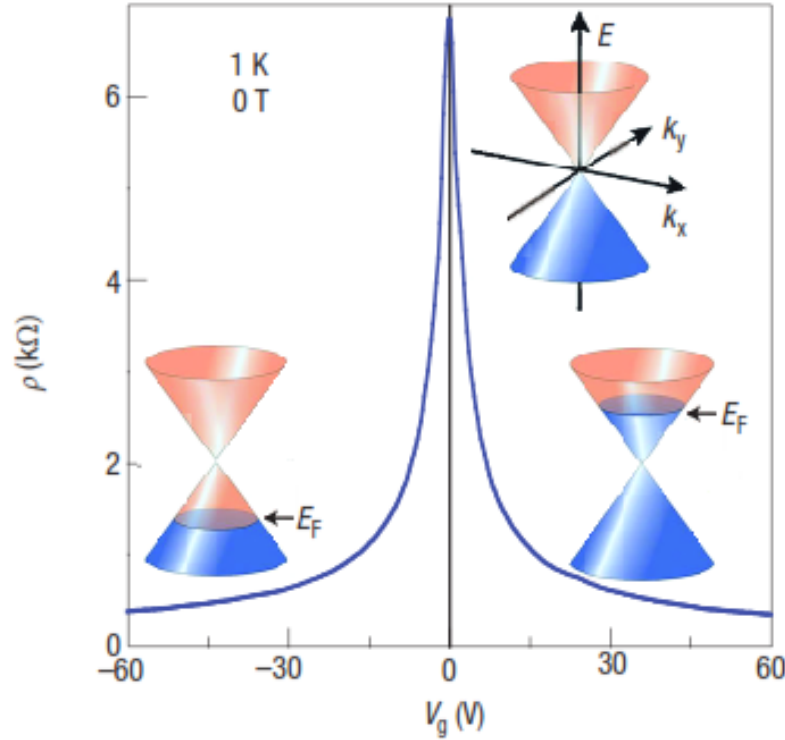
po Diracov bod, zatiaľ čo vodivostný pás zostáva prázdny. V blízkosti Diracovho bodu je disperzná relácia prakticky lineárna (viď zväčšenie obr. 2.4), čo by vo vákuu odpovedalo disperzii ultrarelativistických častíc, teda vlastne časticiam s nulovou pokojovou hmotnosťou², ako napr. fotóny alebo neutrína. Rýchlosť týchto častíc, v kontextu grafénu obvykle tzv. Fermiho rýchlosť, sa však nerovná rýchlosti svetla vo vákuu, ale je približne $300\times$ menšia ($v_F = 10^6 \text{ ms}^{-1}$). Aj tak však rýchlosť elektrónov v graféne zostáva $10\times$ väčšia než stredné rýchlosti nosičov v dnešných najlepších polovodičoch [14]. Grafén je preto skutočne vhodným kandidátom pre rýchle elektronické súčiastky.

Unikátny charakter elektrónov v graféne je príčinou aj ich vysokej pohyblivosti, ktorá pri izbovej teplote minimálne stokrát presahuje tú v iných polovodičoch (gálium arzenid a kremík). Táto vysoká hodnota súvisí však predovšetkým s nízkou koncentráciou rozptylových centier v graféne. Grafén vykazuje pozoruhodne vysokú kvalitu, vyplývajúcu z kombinácie jeho čistoty a usporiadanosti mriežky. Vďaka pomerne silnej kovalentnej väzbe medzi atómami, ktorá má za následok taktiež vysokú pevnosť tohto materiálu, má kryštálová mriežka relatívne malý počet defektov, ktoré sú jedným z dôležitých zdrojov rozptylov vo väčšine materiálov [14].

Grafén sa vyznačuje výrazným ambipolárnym efektom elektrického poľa na jeho rezistivitu (obr. 2.5). Typ nosičov náboja (elektróny alebo diery) je určený polaritou priloženého elektrického poľa a koncentrácia nosičov náboja n môže byť spojito menená až do hodnôt vysokých 10^{13} cm^{-2} . Ich pohyblivosť μ môže dosiahnuť $15\,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ aj za normálnych podmienok (teoretický limit $\mu \approx 200\,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [13].

Vlastnosti grafénu môžu byť zmenené iba zmenou potenciálu hradla (vodivá elektróda vytvárajúca spolu s grafénom kondenzátor). Týmto napätím medzi hradlom a elektródou sa môžu pridávať alebo uberať elektróny z grafénu. Je to jednoduchý spôsob ako riadiť dopovanie tohto materiálu, pretože nedopovaný grafén žiadne voľné nosiče nemá. Zmenou znamienka priloženého napätia sa teda môže spojito prechádzať medzi vodivosťou elektrónovou a dierovou, čo prvýkrát experimentálne preukázal Novoselov a kol. v roku 2004 [1]. Systematické merania sledujúce závislosť vodivosti grafénu na hradlovom napätí (tj. v závislosti na koncentrácii nosičov náboja) ukázali zaujímavé výsledky. Najprekvapivejší bol bezpochyby ten, že vodivosť nikdy neklesá k nule, a to ani za tých najnižších teplôt a za nulovej hustoty nosičov, pričom najnižšej vodivosti grafén dosahuje samozrejme za nulového dopovania [14, 19].

²V okolí Diracovho bodu, kde je disperzná závislosť lineárna, $E = \pm c|p|$, získavajú nosiče náboja svoj „ultrarelativistický“ charakter. Označenie „nehmotný“ vychádza z analógie s disperznou reláciou relativistických častíc, $E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4$, kde dostávame $E = \pm c|p|$, práve keď je pokojová hmotnosť m_0 nulová. V prípade hmotných častíc naopak približne dostaneme bežnú kvadratickú závislosť energie na hybnosti častice: $E = \pm m_0c^2 \pm p^2/(2m)$ [14].



Obr. 2.5: Ambipolárny efekt elektrického poľa na rezistivitu pre monovrstvu grafénu. Obrázok zobrazuje kužeľovité nízkoenergetické spektrum $E(k)$ grafénu a naznačuje zmeny v polohe Fermi energie E_F s meniacimi sa napätím hradla V_g . Rýchly pokles resistivity ρ pre zvyšujúci sa počet nosičov náboja indikuje ich vysokú mobilitu. Prevzaté z [13].

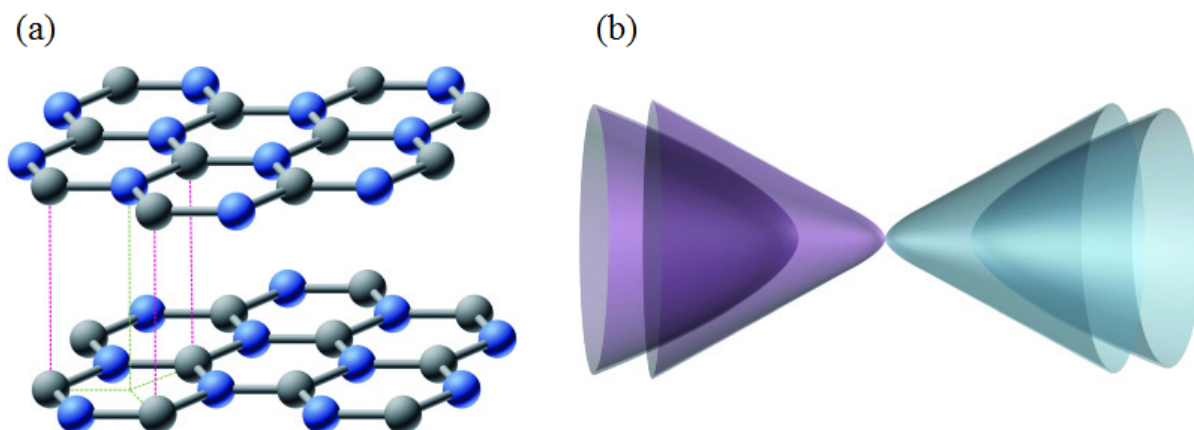
2.4 Monovrstva verus dvojvrstva

V predošlom texte boli popísané výnimočné vlastnosti grafénu, naskytá sa však otázka, prečo mnoho atómových vrstiev naskladaných jedna na druhú ako v grafitе nemajú podobné vlastnosti? Faktom je, že kritické odlišnosti sa dokonca prejavajú už pri porovnaní grafénovej monovrstvy s jeho dvojvrstvou.

Za prvé, grafén má rekordnú tuhosť a mechanickú pevnosť, na rozdiel od jeho dvojvrstvy, kde je pevnosť ohrozená možnosťou, že dôjde ku vzájomnému sklzu medzi oboma vrstvami. Za druhé, reaktivnosť grafénu sa líši podľa toho, či jeden alebo oba povrchy monovrstvy sú vystavené vonkajším vplyvom. Napríklad atomárny vodík sa nemôže na voľne stojacu grafénovú membránu viazať len z jednej strany, ale vytvára stechiometrickú zlúčeninu (grafán), ak sú pôsobeniu vodíku vystavené obe strany. To robí grafén oveľa reaktívnejším než jeho dvojvrstvou. Za tretie, elektrické pole je v grafitе odtienené na vzdialenosti odpovedajúcej približne vzdialenosti medzi vrstvami a elektrické tienenie hraje preto významnú rolu už aj pre dvojvrstvu. Pre viacvrstvový grafén môže teda elektrické pole zmeniť vlastnosti nanajvýš niekoľko málo atómových vrstiev pri povrchu, zatiaľ čo vnútro ovplyvnené nie je. Za štvrté, nositele náboja v monovrstve sa chovajú ako nehmotné Diracove fermióny, zatiaľ čo v grafénovej dvojvrstve sa správajú ako hmotné Diracove fermióny, ktoré nemajú žiadnu analógiu v kvantovej elektrodynamike. To vedie k podstatným

rozdielom v mnohých elektrónových vlastnostiach vrátane Šubnikovových-de Haasových oscilácií, kvantového Hallovo javu, Kleinovho tunelovania atď. Z toho vyplýva jednoznačná odpoveď, že v prípade grafénu je dokonca aj dvojvrstva tak rozdielna od monovrstvy, že dve vrstvy už tvoria hromadu [10].

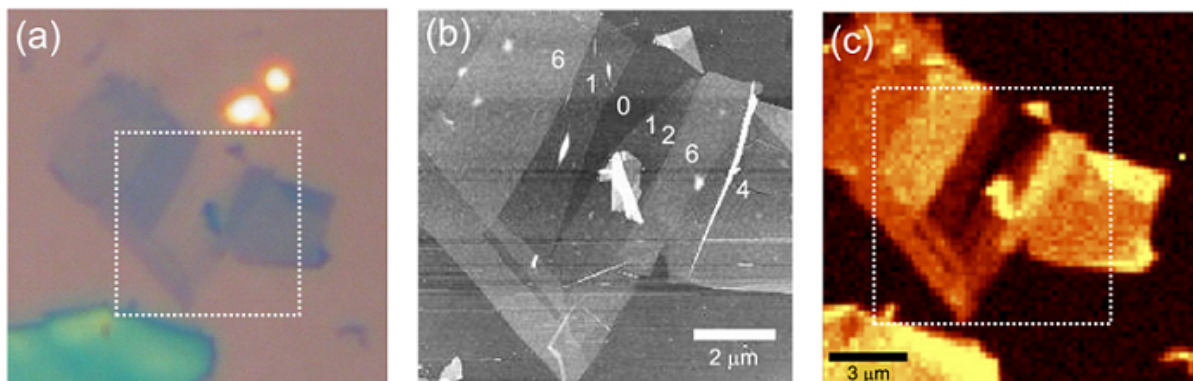
Dvojvrstvový grafén je pozoruhodne iný, v niektorých vlastnostiach dokonca bohatší než jeho jednovrstva, a právom si zaslúži byť považovaný za iný materiál. Takýto grafén sa najčastejšie vyskytuje v Bernalovom usporiadaní, pri ktorom má len polovica uhlíkových atómov svojho suseda v druhej vrstve a zvyšná polovica nemá, a je teda v presnom zákryte so stredom šesťuholníku (obr. 2.6a). Zatiaľ čo grafén je polovodič s nulovým prekryvom pásov a lineárnymi disperznými krivkami, dvojvrstvový grafén má parabolické pásy a v jeho energetickom spektre sa môže otvoriť medzera, resp. zakázaný pás (obr. 2.6b), ak je symetria medzi vrstvami porušená (napríklad priložením elektrického poľa na vrstvy). A tak je dvojvrstvový grafén vzácnym príkladom materiálu, v ktorom je možné priamo ovládať šírku zakázaného pásu elektrickým poľom priloženým naprieč vrstvami, a to priamo úmerne intenzite poľa [19].



Obr. 2.6: Kryštálová štruktúra dvojvrstvého grafénu (a) a jeho pásová štruktúra v okolí bodu K (b). Prevzaté z [19].

3 Metódy zobrazovania grafénu

Grafénové vzorky sú v experimentálnej časti tejto bakalárskej práce (kapitola 6) vyrábané mikromechanickým štiepením grafitu, pričom sa odštiepené vrstvy a vločky grafitu nanášajú na povrch špeciálne upraveného substrátu. Z množstva takýchto rôzne hrubých vločiek je potrebné najprv identifikovať potenciálne monovrstvy, ktoré môžu byť definitívne potvrdené prostredníctvom niekoľkých metód. Preto je vždy nutné použiť optickú mikroskopiu (obr. 3.1a), ktorou sa z množstva hrubých vločiek grafitu odhadom na základe farebného odtieňu vyselektujú najtenšie vrstvy (v najlepšom prípade monovrstvy) grafénu. Tento odhad je potom potrebné najlepšie overiť mikroskopiou atómových síl (AFM¹) a Ramanovou spektroskopiou (obr. 3.1b a obr. 3.1c).



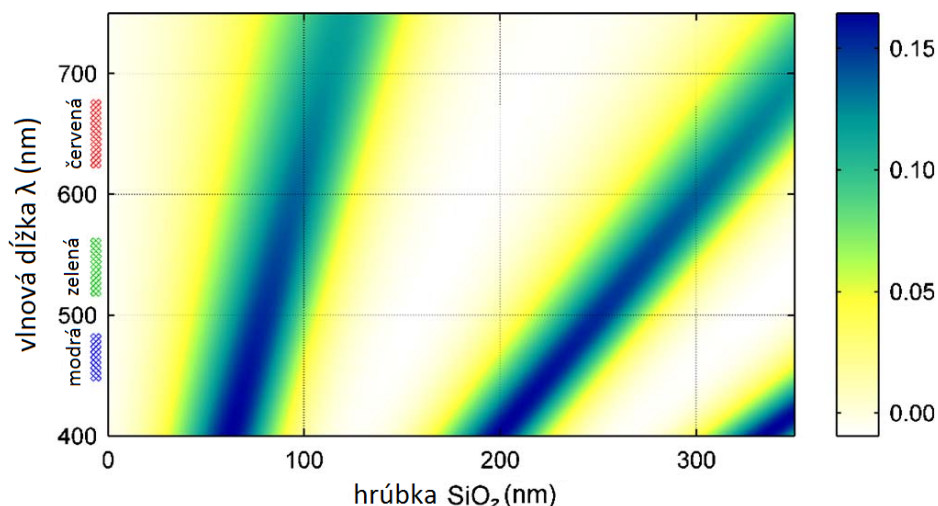
Obr. 3.1: Znázornenie grafénovej vločky rôznymi metódami zobrazovania: optickým mikroskopom (a), AFM (b) a Ramanovou spektroskopiou (c). Prevzaté z [23].

3.1 Optická mikroskopia

Predpokladom úspechu pri výrobe grafénových zariadení používaných v mnohých experimentálnych štúdiách bolo zistenie, že grafén sa stane viditeľným v optickom mikroskope, pokiaľ je umiestnený na povrchu kremíkového (Si) substrátu so starostlivo zvolenou hrúbkou oxidu kremičitého (SiO_2), v dôsledku slabého interferenčného kontrastu vzhľadom k prázdnemu substrátu [24]. Tento optický kontrast sa objavuje v dôsledku zväčšenia optickej dráhy a rozdielného indexu lomu. Pre určitú hrúbku SiO_2 môže mať aj monovrstva dostatočný, hoci slabý kontrast, ktorý umožní povšimnúť si niekoľko mikrometrov veľké grafénové kryštály medzi hromadou hrubších grafitových vločiek rozptýlených na ploche milimetrovej veľkosti. Viditeľnosť grafénu je silne závislá na hrúbke SiO_2 a vlnovej dĺžke svetla. Napríklad, zmenou hrúbky SiO_2 o 5 % (315 nm namiesto aktuálneho štandardu 300 nm) je kontrast značne nižší, a tým sa monovrstva grafénu stane úplne neviditeľnou. Obr. 3.2 ukazuje farebný graf pre očakávaný rozdiel kontrastu v závislosti na hrúbke SiO_2 a vlnovej dĺžke a predstavuje návod na detekciu grafénu na vrchu SiO_2/Si dosiek. Táto závislosť bola získaná na základe modelu, vychádzajúceho z Fresnelových

¹z angl. *Atomic Force Microscopy*

vzťahov pre odraz svetla na rozhraní. Tento graf je možné použiť na výber najvhodnejších filtrov pre danú hrúbku SiO_2 [24].



Obr. 3.2: Graf znázorňujúci kontrast ako funkciu vlnovej dĺžky λ a hrúbky SiO_2 . Farebná škála napravo zobrazuje očakávaný kontrast. Prevzaté a upravené z [24].

3.2 Mikroskopia atómových síl

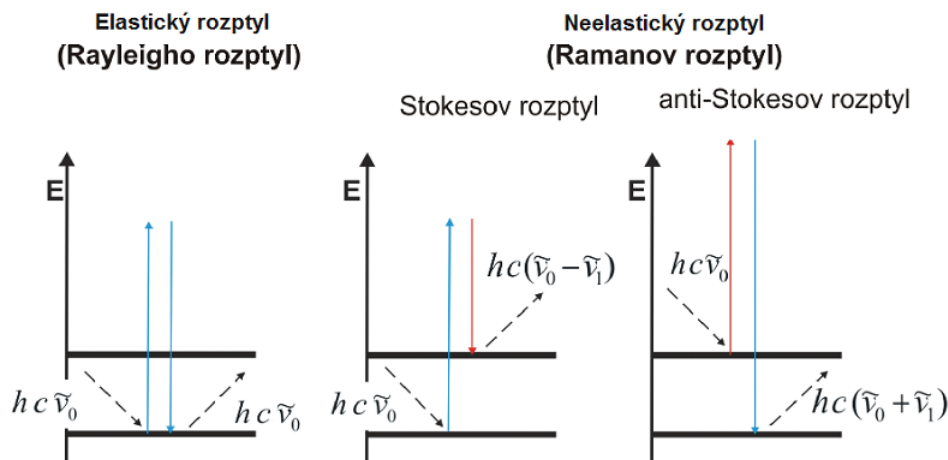
Mikroskopia atómových síl (AFM) je mikroskopická technika, ktorá sa používa k trojrozmernému zobrazovaniu povrchov a výskum povrchových vlastností. Patrí medzi skenovacie sondové mikroskopie, avšak na rozdiel od iných metód môže zobrazovať vodivé aj nevodivé povrchy, a to ako na vzduchu, tak v kvapaline, či vo vákuu. Táto metóda je založená na meraní sily pôsobiacej medzi hrotom a povrchovými atómami skúmanej vzorky. Ostrý hrot je umiestnený na konci pružného ramienka (angl. *cantilever*), ktoré musí mať takú tuhosť, aby bolo možné registrovať pôsobenie odpudivých alebo príťažlivých atomárnych síl; prehnutie ramienka teda slúži na snímanie interakčných síl medzi hrotom a povrchom vzorky. Pohybuje sa v rovine xy (relatívne k povrchu vzorky) spolu s hrotom, ktorý kopíruje nerovnosti na povrchu vzorky a podľa jeho reliéfu sa vychýľuje v smere osi z (kolmo na povrch vzorky). Detekcia ohybu, prípadne krutu ramienka je založená na optickom princípe, t.j. meraním výchylky laserového lúča odrazeného od zadnej stany ramienka pri dopade na citlivý detektor – fotodiódou.

Mikroskop AFM môže pracovať v dvoch základných módoch: buď v kontaktnom pri meraní odpudivých síl, alebo v móde príťažlivých síl, tzv. nekontaktný mód. Pri kontaktnom móde pôsobí na hrot v blízkosti povrchu vo vzdialenosti približne niekoľkých desiatín nanometra odpudivá sila ($\approx 10^{-8} - 10^{-9}$ N) a pri rastrovaní sú potom snímané buď výchylky ramienka alebo sa vychýľovaním vzorky udržiava konštantné prepnutie ramienka, a teda aj konštantná odpudivá sila medzi hrotom a vzorkou. V nekontaktnom móde sa meria pôsobenie malých van der Waalsových ($\approx 10^{-11}$ N), magnetických alebo elektrostatických síl vo vzdialenosti jednotiek až desiatok nanometrov. AFM mikroskop umožňuje zobrazovať povrchy aj v tzv. príklepovom (tapping) móde, ktorý je kombináciou kontaktného a bezkontaktného módu [25].

Mikroskopia atomárných síl poskytuje detailnú predstavu o topografii grafénových šupiniek. Avšak informácia o výške vrstvičiek nie je úplne presná, pretože sa tam vyskytuje silný vplyv väzieb substrátu, ktoré ovplyvňujú konečnú výšku, preto počet grafénových vrstiev nie je možné určiť s úplnou istotou. Za týmto účelom je vhodnejšie použiť Ramanovu spektroskopiu. Na druhú stranu je exfoliovaný grafén a grafit dobre rozoznateľný v zobrazení laterálnych síl (skratka LF z angl. *Lateral Forces*) v prípade, že by grafén mohol byť optickou detekciou zamenený napr. za polymérnu vrstvu [26].

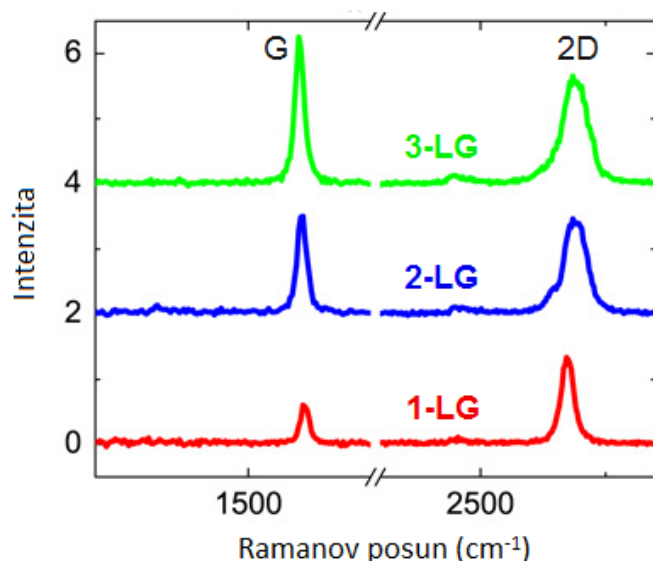
3.3 Ramanova spektroskopia

Ramanova spektroskopia využíva tzv. Ramanov jav, kde dochádza k interakcii monochromatického svetla, najčastejšie laserového lúča, s vibračnými a rotačnými stavmi atómov alebo molekúl, v pevnej látke s kmitmi kryštálovej mriežky. Zjednodušene je ho možné charakterizovať ako neelastický rozptyl žiarenia (ak by išlo elastický rozptyl, teda o vyžiarenie fotónu bez zmeny energie, jednalo by sa o tzv. Rayleighov rozptyl). Pri takomto rozptyle žiarenia dochádza k posunu meraných vlnových dĺžok voči dopadajúcej vlnovej dĺžke laseru a na základe vzniknutého posunu je možné danú látku charakterizovať. Samotná charakterizácia látky vychádza z tabelovaných hodnôt charakteristických línií v spektre, z ktorých je možné určiť zloženie alebo stav daného materiálu. Princípom je, že počas rozptylu fotóny zanikajú a vznikajú nové s inou energiou, čo sa prejaví na zmene vlnovej dĺžky. Ak sa primárny fotón zrazí s kmitmi kryštálovej mriežky a odovzdá im energiu, dostanú sa do excitovaného stavu. Ak však excitované kmity neprejdú do základného stavu, ale ostanú na vyššej energetickej úrovni, potom sa bude vyžiarovaný fotón vyznačovať menšou energiou a tým pádom aj inou vlnovou dĺžkou ako pôvodný fotón. Takto rozptyľované fotóny vytvoria žiarenie s frekvenciami nižšími ako primárny fotón a tento jav sa označuje ako Stokesov rozptyl. Iné fotóny môžu prijať energiu od excitovaných molekúl a tým pádom sú rozptyľované s vyššou frekvenciou ako primárne fotóny. Takýto typ neelastického rozptylu je označovaný ako anti-Stokesov rozptyl (obr. 3.3) [27].

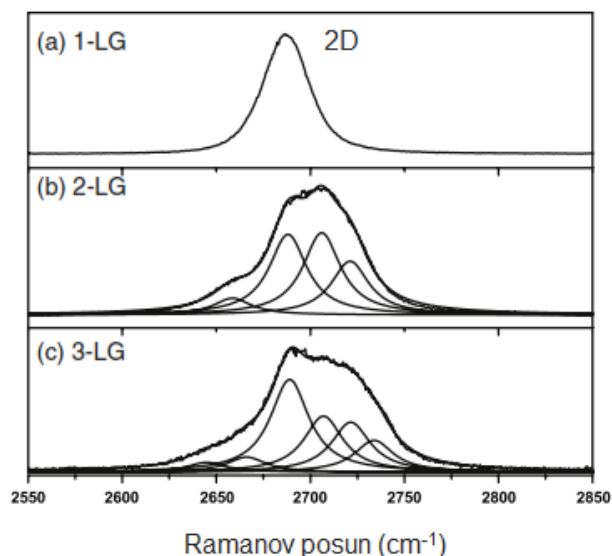


Obr. 3.3: Zjednodušený diagram zobrazujúci základné interakcie fotónu a molekuly, h je Planckova konštanta, c je rýchlosť svetla, ν_0 je frekvencia budiaceho žiarenia a ν_1 je vibračná frekvencia, ktoré sú esenciálne pre štúdium látok pomocou Ramanovej spektroskopie. Prevzaté z [27].

Ramanova spektroskopia poskytuje rýchly a efektívny spôsob detekcie grafénu, pretože na základe získaného spektra je možné jednoznačne identifikovať monovrstvu grafénu od hrubších vrstiev (obr. 3.4). Ramanovo spektrum grafénu sa vyznačuje dvoma charakteristickými líniami, z ktorých prvá znázorňuje sp^2 hybridizáciu uhlíkových atómov, nazýva sa G-vrchol (angl. *G-peak*) a objavuje na hodnote frekvencii zhruba 1582 cm^{-1} . Druhý sa nazýva 2D-vrchol (taktiež označovaný ako G' -vrchol), je charakteristický pre jednu vrstvu grafénu. V prípade monovrstvy je 2D-vrchol väčší ako G-vrchol a nachádza sa na hodnote frekvencie 2700 cm^{-1} . S rastúcim počtom vrstiev sa 2D-vrchol rozširuje a posúva doprava (viď obr. 3.5). V spektre sa niekedy môže vyskytnúť ešte tretí vrchol pri hodnote frekvencie približne 1350 cm^{-1} indikujúci prítomné defekty, nazýva sa D-vrchol a u exfoliovaného grafénu sa takmer nevyskytuje [28].



Obr. 3.4: Ramanovo spektrum monovrstvy (1-LG), dvojvrstvy (2-LG) a trojvrstvy (3-LG) mechanicky exfoliovaného grafénu (skratka LG z angl. *Layer Graphene*). Prevzaté z [28].



Obr. 3.5: Pohľad na 2D vrchol (a) 1-LG, (b) 2-LG a (c) 3-LG grafénu. Prevzaté z [28].

4 Litografia elektrónovým zväzkom

Litografia elektrónovým zväzkom (ďalej len EBL¹) je špecializovaná technika pre vytvorenie extrémne jemných vzorov s veľkosťou v ráde od mikrometrov do desiatok nanometrov založená na interakcii zväzku urýchlených elektrónov s vrstvou vhodného materiálu citlivého na elektróny – elektronovým rezistom. Ožiarenie zväzkom elektrónov je rastrovaním riadené tak, aby pohyb zväzku kopíroval navrhnuté vzory a štruktúry tak, aby boli prenesené ako maska do tenkej vrstvy elektrónového rezistu s hrúbkou niekoľkých nanometrov, ktorý je nanosený na povrchu vzorky. V procese vyvolávania sú podľa typu rezistu následne selektívne odstránené buď exponované alebo neexponované oblasti rezistu (obr. 4.1). Miesta, z ktorých je rezist následným vyvolaním odstránený, sú potom sprístupnené chemickému leptaniu alebo depozícii kovu (nasledovanej tzv. lift-off procesom na obr. 4.2). Litografia jednotlivých súčastí štruktúr sa na vzorke vykonáva často opakovane v tzv. úrovniach [29].

Táto technika sa v súčasnosti často používa pre vytváranie štruktúr v oblasti nanotechnológií. Jej hlavnými atribútmi sú: schopnosť veľmi vysokého rozlíšenia; flexibilita (môže pracovať s rôznymi materiálmi a používať množstvo vzorov); ale naopak časová náročnosť v porovnaní s optickou litografiou; vysoké náklady a zložitosť (zariadenia elektrónovej litografie sú nákladné a vyžadujú častý servis) [29].

Konfigurácia komerčného elektrónového litografu obvykle vychádza z usporiadania rastrovacieho elektrónového mikroskopu (SEM²). Do zostavy je však doplnený predovšetkým riadiaci systém (generátor obrazcov) ovládajúci jednak vychyľovanie, jednak zatmievanie zväzku pre jeho spätné presuny a oblasti, ktoré sa neexponujú. Ďalej je do zariadenia vstavaný podstavec s presnými x - a y - posuvmi a zariadenie pre zosadzovanie [30].

4.1 Rezist

Elektrónový rezist je makromolekulárna látka citlivá na dopad elektrónov. Vo väčšine prípadov sa jedná o organickú polymérnu látku. V dôsledku interakcií elektrónového zväzku s molekulami polyméru dochádza buď k sieťovacím procesom (negatívne rezisty) alebo k degradačným procesom (pozitívne rezisty). Tieto procesy vedú k lokálnej zmene molekulovej hmotnosti rezistu, teda veľkosti molekúl. Veľkosť molekúl úzko súvisí s rýchlosťou rozpúšťania rezistu v danej vývojke [29].

Podľa parametrov štruktúry je možné vybrať rezist s odpovedajúcou citlivosťou, rozlíšením a odolnosťou k využívaným leptadlám. Citlivosť rezistu je definovaná ako množstvo elektrónov na plochu (dávka), ktoré je treba k tomu, aby bol rezist po vyvolaní úplne odstránený (pre pozitívny rezist), alebo aby zostala najmenej polovica hrúbky (pre negatívny rezist) [26]. Zvolená hrúbka rezistu závisí na veľkosti žiadanej štruktúry, často sa pohybuje rádovo okolo stoviek nanometrov. Dosiahnuteľné rozlíšenie pri EBL závisí na mnohých parametroch a na ich súhre. Jedným z dôležitých parametrov je voľba zdroja elektrónov [29] a energie elektrónov v zväzku, teda nastavenie urýchľovacieho napätia U . Často sa používajú hodnoty U v rozmedzí 30 – 100 kV, pričom platí, že čím je hodnota U väčšia, tým

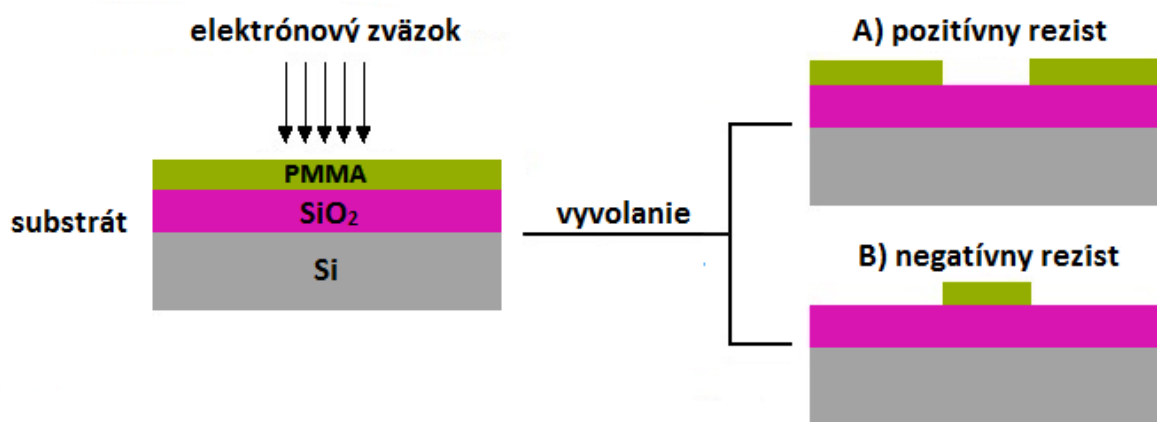
¹z angl. *Electron Beam Lithography*

²z angl. *Scanning Electron Microscope*

je stopa zväzku menšia. Potom je možné dosiahnuť rozlíšenie dokonca pod 10 nm. Dosiahnuteľné rozlíšenie v elektrónovej litografii je však obmedzované a obraz je skresľovaný najmä tzv. proximitným javom. Elektrónový proximitný jav sa prejavuje skresľovaním obrysov exponovaných tvarov (zaobľovaním rohov, zhoršovaním profilu hrán). Jeho príčinou je dopredný rozptyl elektrónov priamo v reziste a predovšetkým ich spätný rozptyl do rezistu z povrchových oblastí vzorky. Na použitej hodnote napätia U tavisí taktiež citlivosť rezistu. Najvyššia je pre malé napätie, s jeho rastom zhruba úmerne klesá [29].

Substrát s exponovaným rezistom sa vyvoláva pomocou vhodnej vývojky. U pozitívneho rezistu sa rozpustia exponované oblasti, zatiaľ čo negatívneho rezistu sa rozpustia neexponované oblasti (obr. 4.1). Výsledkom tohto procesu je rezistová šablóna (maska) s otvormi, cez ktoré je možné opracovať substrát [30].

Štandardným predstaviteľom pozitívneho rezistu je PMMA (Polymetylmetakrylát), ktorý bol jedným z prvých materiálov vyvinutých pre EBL. V procese vyvolávania sa pre prípad PMMA ako vývojka používa MIBK (Metylisobutylketón), ktorá je sama o sebe príliš silná a odstraňuje aj neexponovaný rezist, preto sa zvyčajne riedi miešaním so slabšou vývojkou akou je IPA (isopropylalkohol) [30].



Obr. 4.1: Schematické znázornenie litografického procesu s využitím: A) pozitívneho, B) negatívneho rezistu.

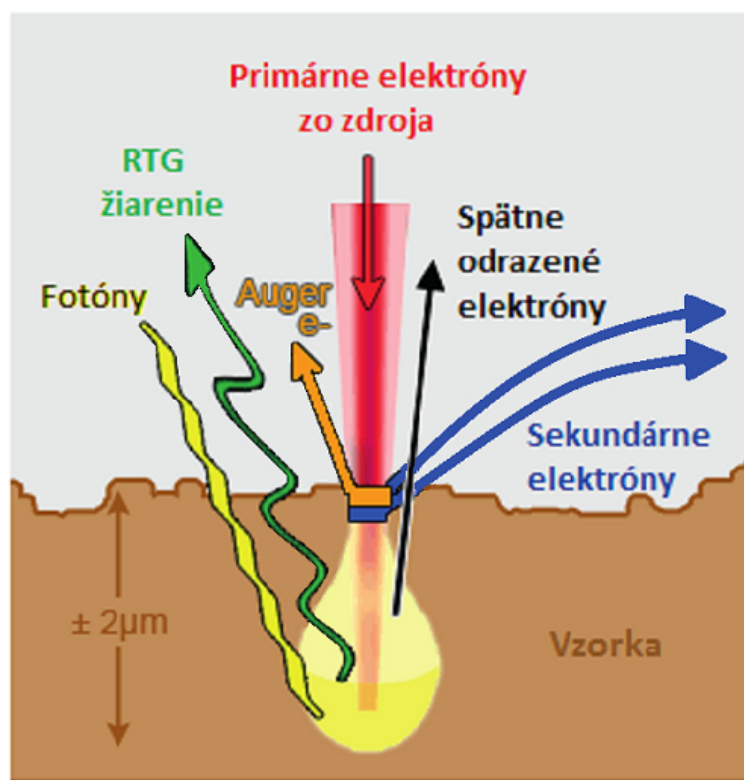


Obr. 4.2: Tzv. lift-off proces, pri ktorom sa po depozícii kovu následne odplaví vo vhodnom rozpúšťadle rezist spolu s prebytočným kovom a na vzorke zostane žiadaný vzor. Prevzaté z [26].

4.2 Rastrovací elektrónový mikroskop

Rastrovací elektrónový mikroskop (SEM) je elektrónový mikroskop, ktorý k zobrazovaniu využíva pohyblivý zväzok elektrónov, ktorý rastruje po povrchu vzorky. Princíp zobrazovania je založený na interakcii primárnych elektrónov s oblasťami blízkymi povrchu vzorky, z ktorých sú emitované sekundárne detekovateľné častice a žiarenie (obr. 4.3).

Najčastejšie sú pre vytvorenie obrazu detekované sekundárne elektróny, teda primárnym zväzkom excitované elektróny z vonkajších vrstiev atómov. Ich detekcia prináša informáciu o reliéfe vzorky s veľkým rozlíšením a s možnou veľkou hĺbkou ostrosti nedosiahnuteľnou optickými mikroskopmi. Detekované môžu byť aj odrazené elektróny, ktoré sú ovplyvnené atómovým jadrom a prinášajú informácie napr. o materiálovom zložení vzorky. Pri dopade elektrónov na vzorku dochádza okrem uvoľnenia sekundárnych elektrónov a spätnému odrazu elektrónov, taktiež k emitovaniu rentgenového žiarenia, Augerových elektrónov alebo katódoluminescencii – javu, pri ktorom elektróny spôsobia v preparáte emisiu fotónov [31]. Schematické znázornenie týchto signálov je na obrázku 4.3.



Obr. 4.3: Schematické znázornenie signálov vyžiarovaných po dopade elektrónového zväzku na vzorku. Prevzaté z [31].

5 Meranie transportných vlastností

To čo naozaj robí grafén jedinečným, sú jeho elektrické transportné vlastnosti. Významnými ukazovateľmi kvality grafénových vrstiev sú jeho vodivosť a pohyblivosť nosičov náboja. Pre získanie týchto veličín je najprv nutné urobiť jednoduché transportné merania a následne dopočítať hodnoty týchto veličín z príslušných vzťahov.

Rezistivita tenkých vrstiev alebo 2D štruktúr sa vyjadruje pomocou veličiny nazývanej odpor na štvorec, resp. vrstvomý odpor (z angl. *sheet resistance*) a je nezávislý na fyzickými rozmeroch materiálu. Najprv definujme odpor objemového vodiča R , ktorý sa vypočíta podľa vzťahu

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{Wt}, \quad (5.1)$$

kde ρ je merný odpor, resp. rezistivita v klasickom zmysle, A je prierez vodiča a L je jeho dĺžka. Prierez je možné prepísať ako Wt , kde W je šírka vodiča a t je hrúbka vrstvy. Potom môžeme písať

$$R = \frac{\rho}{t} \frac{L}{W} = \rho_s \frac{L}{W}, \quad (5.2)$$

kde ρ_s je rezistivita 2D štruktúr a je udávaná v jednotkách Ω/\square (štvorček v jednotke neudáva rozmer, iba zdôrazňuje, že meranie sa vzťahuje k ploche). Elektrickú vodivosť σ je možné pomocou Drudeho modelu¹ vypočítať zo vzťahu

$$\sigma = ne\mu = \frac{1}{\rho_s}, \quad (5.3)$$

kde n je koncentrácia nosičov náboja a e je veľkosť elementárneho náboja. Pohyblivosť μ je veličina charakterizujúca pohyb voľných nosičov náboja v materiály, na ktorý pôsobí elektrické pole E a je daná vzťahom

$$\mu = \frac{v}{E}, \quad (5.4)$$

kde v je stredná hodnota rýchlosti nosičov náboja.

Elektrické pole, ktoré je orientované kolmo na plošnú štruktúru, má zásadný vplyv na vodivosť grafénu (ako je popísané v časti 2.3). Pokiaľ je usporiadanie vzorky podobné ako pri poľom riadených tranzistorov, je možné použiť ako model doskový kondenzátor, u ktorého jedna elektróda predstavuje grafénovu vrstvu a druhá zadné hradlo, t.j. kremíkovú dosku. Elektródy, resp. dosky sú od seba oddelené dielektrikom (vrstva SiO_2 s hrúbkou cca 300 nm). Privedením rozdielných potenciálov na dosky sa v nich akumuluje náboj v množstve, ktoré je priamo úmerné hradlovému napätiu V_g (angl. *gate voltage*),

¹klasický model správania elektrónov v kovoch

$Q = (\varepsilon_0 \varepsilon_r S/d) V_g$, kde ε_0 je permitivita vákua a ε_r je relatívna permitivita matriálu, d je vzdialenosť elektród a S je ich plocha. Koncentráciu nosičov náboja n v graféne je potom možné určiť ako

$$n = \frac{N}{S} = \frac{Q}{eS} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{ed} V_g, \quad (5.5)$$

kde N je počet nosičov náboja na ploche S . Nulová hodnota koncentrácie nosičov náboja odpovedá Diracovmu bodu (maximum merného odporu, resp. rezistivity). Pre ideálny grafén bez nečistôt sa Diracov bod nachádza vo $V_g = 0$ V, vplyvom chemického dopovania sa však posúva do nenulových hodnôt hradlového napätia [26].

6 Experimentálna časť

Ako už napovedá samotný názov tejto bakalárskej práce, cieľom bolo pripraviť grafénové nanoštruktúry pre aplikácie. Grafén bol v experimentálnej časti tejto bakalárskej práce pripravovaný mechanickou exfoliáciou. Napriek tomu, že je na Ústave fyzikálneho inžinierstva (ÚFI) v posledných rokoch hojne pripravovaný a skúmaný CVD grafén [15, 32, 33] vrátane meraní elektrických transportných vlastností, nebol exfoliovaný grafén pripravovaný a využívaný tak často. Kroky pri jeho príprave sú komplikovajšie z hľadiska časovej náročnosti a v predošlej konfigurácii merania transportu sa vzorky často ničili [26].

Proces prípravy vzoriek sa skladal z viacerých krokov, od prípravy substrátu, tvorby kontaktov litografiou elektrónovým zväzkom, cez proces exfoliácie, následného hľadania grafénových štruktúr a overovania počtu ich vrstiev zobrazovacími metódami, až po druhý litografický krok a nakontaktovanie. Takto pripravené vzorky boli ďalej charakterizované elektrickým transportným meraním a pripravené tak na ďalšie možné aplikácie ako napríklad na využitie ako senzorov plynov, detektor žiarenia atď. Jednotlivé kroky prípravy sú podrobne popísané v nasledujúcom texte.

6.1 Príprava substrátu

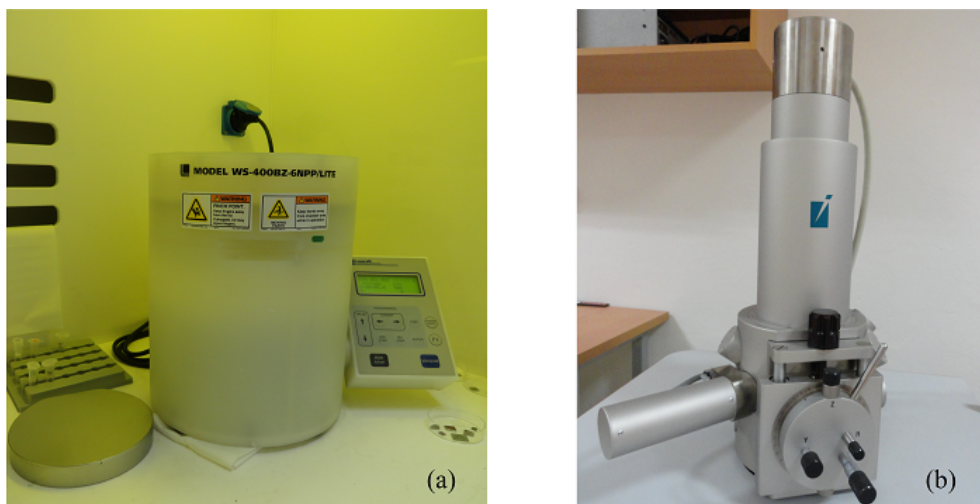
Ako substrát pre grafénové vrstvy boli počas celého experimentu používané kremíkové dosky – Si (100) dopované fosforom s merným odporom ($0,5770 - 0,6013$) Ωcm a s vrstvou SiO_2 o hrúbke 280 nm, nakrájané na veľkosť 5×5 mm a zbavené prachových častíc a nečistôt ofúknutím dusíkom a následným štandardným čistením, tj. opláchnutím v acetóne, isopropylalkohole a demineralizovanej vode.

6.2 Tvorba grafénových kontaktov

Pred tvorbou grafénových kontaktov elektrónovou litografiou sa na takto pripravené vzorky rovnomerne naniesla vrstva pozitívneho elektrónového rezistu PMMA (polymetylmetakrylát), pomocou rotačného nanášania na zariadení anglicky zvanom „Spin Coater“ od spoločnosti Laurell Technologies Corporation, model WS-40BZ-6NPP (obr. 6.1a).

Podrobný postup pri príprave substrátu pred samotnou elektrónovou litografiou bol nasledovný: očistený substrát bol podtlakom prichytený na držiak Spin Coateru, pri procese rotačného nanášania sa pipetou umiestnilo nadmerné množstvo 4 % roztoku PMMA s molekulovou hmotnosťou 495 rozpusteného v anizole (označenie 495 PMMA A4) na substrát (pre veľkosť 5×5 mm $\approx 10 \mu\text{l}$), ktorý sa následne otáčal vysokou rýchlosťou, aby sa roztok rozšíril po substráte odstredivou silou a vytvoril tak rovnomernú vrstvu s hrúbkou 170 nm. Rovnomerné rozliatie bolo zaistené pomalším rotovaním s frekvenciou 500 ot/min po dobu 5 s a požadovaná hrúbka vrstvy bola následne dosiahnutá pri rotovaní vzorky po dobu 45 s pri frekvencii 4000 ot/min. Po nanosení vrstvy bola vzorka položená na varnú platňu vyhriatu na 180°C a ponechaná na nej po dobu 90 s, aby došlo k odpareniu rozpúšťadla a vytvrdeniu polyméru.

Po nanesení a vytvrdení pozitívneho rezistu na substráte bola vzorka pripravená na ďalší krok – tvorbu kontaktov pomocou litografie elektrónovým zväzkom. Štruktúry kontaktov (obr. 6.2a) spolu pozičnými značkami uľahčujúcimi hľadanie grafénu (obr. 6.2b) boli exponované elektrónmi v rastrovacom elektrónovom mikroskope Vega II firmy Tescan (obr. 6.1b) pri urýchľovacom napätí 30 kV.



Obr. 6.1: Spin Coater WS-40BZ-6NPP od spoločnosti Laurell Technologies Corporation (a) a rastrovací elektrónový mikroskop Vega II od firmy Tescan (b).

Pre zvolené dve štruktúry boli vybrané dva prúdy¹. Potom sa na kalibračnej vzorke zväzok elektrónov vyladil a zredukovali sa optické vady vhodnou úpravou parametrov pre každý použitý prúd zvlášť. Následne bol zväzok presunutý do Faradayovej cely², kde boli zmerané všetky použité prúdy. Tieto prúdy sa líšili podľa veľkosti štruktúr. Na väčšie štruktúry – kontakty bol použitý väčší prúd okolo 300 pA a na menšie štruktúry - pozičné značky (obr. 6.2) bol použitý menší prúd okolo 4 nA. V softwarovom module mikroskopu Draw Beam boli nakreslené štruktúry a zvolená dávka ožiarenia, tj. množstvo náboja dopadajúceho na jednotku plochy, v našom prípade 350 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Následným spustením litografie sa ožiarili zvolené miesta na vzorke. Exponovaná vzorka sa potom vyvolala vo vývojke – roztok metylisobutylketónu (MIBK) a isopropylalkoholu (IPA) v pomere 1:3 – po dobu 90 s, pričom sa z ožiarených oblastí, resp. štruktúr rezist odstránil. Potom bola vzorka ponorená ešte na 30 s do IPA, ktorý zastaví chemickú reakciu.

V ďalšom kroku bola vzorka pokovovaná 3 nm vrstvou titánu a 100 nm vrstvou zlata využitím magnetronového naprašovania na prístroji od firmy Bestec, ktorý sa nachádza v CEITEC³ a taktiež naprašovania v aparátúre IBAD⁴ s Kaufmanovým typom zdroja nachádzajúcim sa na ÚFI. Po depozícii kovmi bola vzorka ponorená do acetónu, v ktorom sa rezist rozpustil a odplavil (proces lift-off viď obr. 4.2) a s ním sa odplavil aj prebytočný kov. Pre dôkladné očistenie boli vzorky oplachované v acetóne, v IPA a demineralizovanej

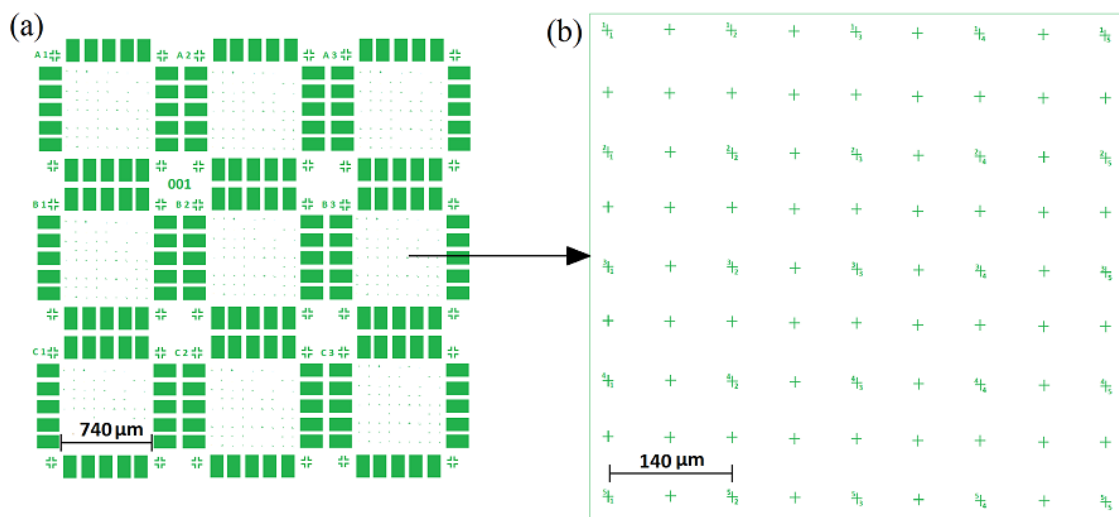
¹Prúd PC z angl. *Probe Current* (v jednotkách pA) je možné zvoliť od čísla 1 do čísla 20, čím väčšie je číslo PC, tým viac je zväzok zaclonený, tzn. na vzorku dopadá menej elektrónov a ich stopa je menšia.

²Faradayova cela je kovový otvor navrhnutý tak, aby z neho nevylietavali žiadne sekundárne elektróny. Používa sa k meraniu reálneho prúdu elektrónového zväzku.

³z angl. *Central European Institute of Technology* - Stredoeurópsky technologický inštitút

⁴z angl. *Ion Beam Assisted Deposition* - depozícia s asistujúcim iónovým zväzkom

vode, prípadne za použitia ultrazvuku na veľmi odolné vrstvy. Na vzorke tak zostali len žiadané pozlátené štruktúry. Celistvosť požadovaných štruktúr bola po procese lift-off ešte skontrolovaná v optickom mikroskope.

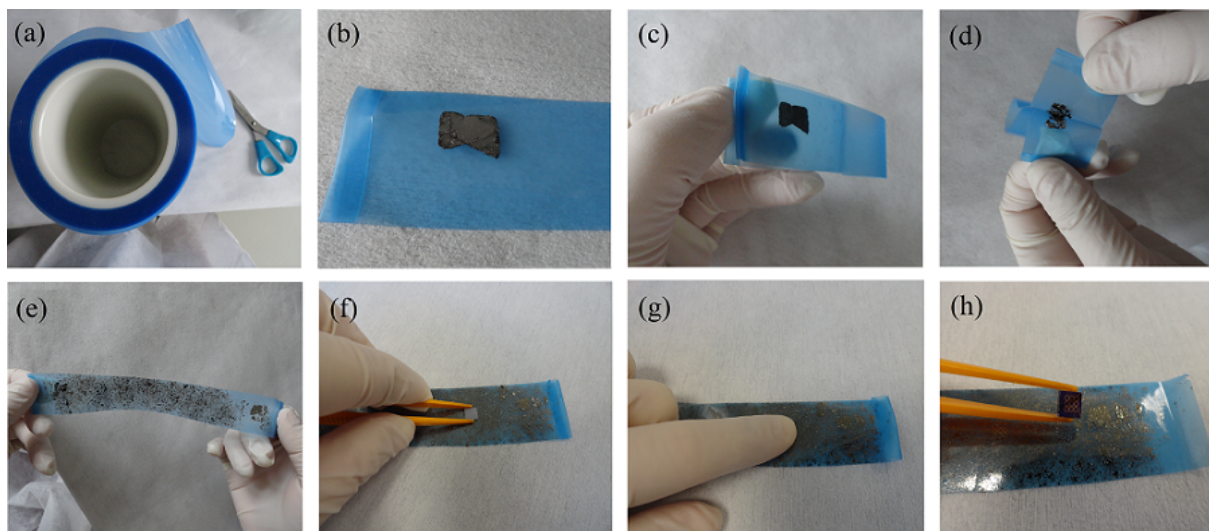


Obr. 6.2: Požadované štruktúry kontaktov (a) a pozičných značiek (b) exponované elektrónovou litografiou na substrát.

6.3 Proces exfoliácie

Účinný spôsob ako mechanicky oddeliť jednotlivé atómové roviny grafitu za vzniku grafénu je proces exfoliácie (viď časť 2.2.3), resp. opakované odlupovanie tenkých vrstiev materiálu pomocou vhodného média. V tejto práci boli okrem málo adhéznej lepiacej pásky (obr. 6.3a) použité navyše aj komerčne dostupné elastomérené filmy (obr. 6.4e). Inšpiráciou a predlohou pre použitie týchto filmov na exfoliaciu bola exfoliačná metóda vyvinutá v Grenobli [34]. Ako zdroj grafitu, resp. grafénu boli použité grafitové šupinky (Graphenium Flakes) s veľkosťou 5 – 10 mm od firmy NGS Naturgraphit GmbH.

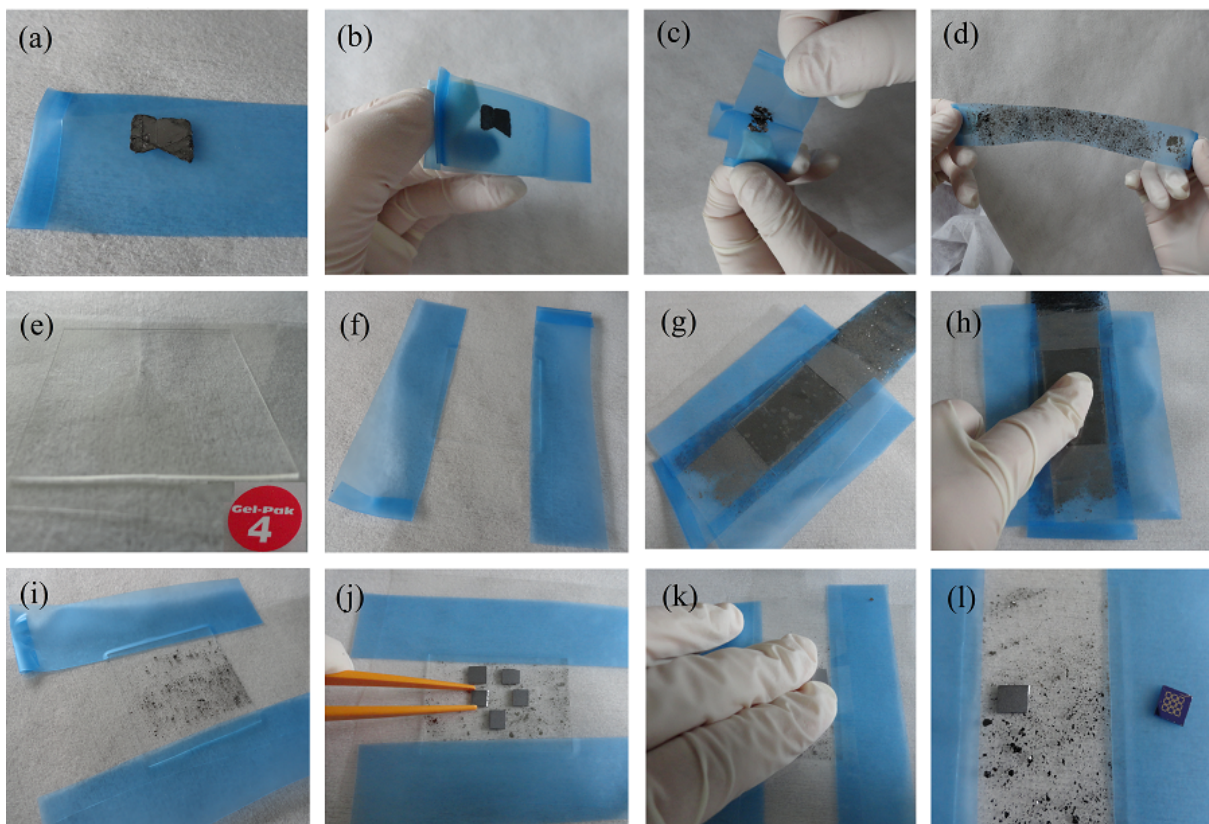
Grafénové vrstvy boli pripravované niekoľkými postupmi. Najprv bol vyskúšaný tradičný postup „Scotch tape“ [1] (známy z experimentov v Manchestri) s lepiacou páskou. Pri tomto postupe bola na jeden koniec odstrihnutého prúžku málo adhéznej lepiacej pásky (obr. 6.3a) položená vložka grafitu (obr. 6.3b). Druhý lepidlý koniec pásky bol priložený na vložku z hornej strany (obr. 6.3c) a následne boli oba konce pásky od seba odtiahnuté (obr. 6.3d). Na oboch koncoch pásky ostalo otlačených niekoľko vrstiev grafitu, pričom pôvodná šupinka sa stenčila. Niekoľkonásobným opakovaním tohto postupu sa grafitová šupinka rozšírila po celej ploche prúžku lepiacej pásky (obr. 6.3e). Potom bola na najslubnejšiu oblasť takto rozvrstveného grafitu na lepiacej páske – do matna rozvrstvená oblasť, rovnomerne posiatá nerozpoznateľnými šupinkami – priložená (obr. 6.3f) a pritlačená vzorka, buď prstom (obr. 6.3g) alebo bola zaťažaná nejakým ťažkým predmetom na niekoľko minút (cca 5 minút). Nakoniec bola lepiaca páska opatrne odtiahnutá od vzorky (obr. 6.3h). Takéto vzorky bolo nutné ešte opláchnuť postupne v roztokoch acetón – IPA – demineralizovaná voda, aby sa odplavili šupinky grafitu, ktoré úplne nepriľhli na vzorkách. Takto ošetrované vzorky boli následne pripravené pre ďalší postup.



Obr. 6.3: Postup pri exfoliácii s lepiacou páskou znázornený krok po kroku na obrázkoch (a) – (h).

Druhý postup využíval na exfoliaciu okrem lepiacej pásky aj elastomérny film Gel-Film® WF \times 4 6.0 mil (kde číslo 4 udáva mieru prichytenia a 6.0 mil udáva hrúbku filmu) na báze polysiloxanu (obr. 6.3e) dodané firmou Gel-Pak [35]. Analogicky s predošlým postupom bola na prúžok lepiacej pásky položená grafitová šupinka, ktorá sa niekoľkonásobným otláčaním o lepiacu pásku postupne rozpracovala po celej ploche prúžku (obr. 6.4a-d)). Následne však na ňu nebola pritlačená vzorka, ale z gélového filmu bol vystrihnutý štvorec o veľkosti približne 3×3 cm (obr. 6.4e) a oblepený po stranách lepiacou páskou (obr. 6.4f), aby sa s ním mohlo lepšie manipulovať. Takto pripravený film bol potom položený na najslubnejšie vyzerajúcu oblasť lepiacej pásky (obr. 6.4g), prstom boli vytlačené vzduchové bubliny a na niekoľko minút (cca 5 minút) bol film zaťažovaný (obr. 6.4h). Potom bola lepiaca páska od filmu opatrne odtiahnutá, pričom na filme zostali čiastočky grafitu exfoliované z lepiacej pásky (obr. 6.4i). Na filme bola ako v predošlom prípade vybratá najslubnejšie vyzerajúca oblasť, na ktorú bola následne položená očistená vzorka (obr. 6.4j), resp. vzorky, a opäť boli zaťažované na zhruba 5 minút (obr. 6.4k). Nakoniec boli pomocou pinzety vzorky z filmu opatrne odobrané (obr. 6.4l) a už ich nebolo potrebné oplachovať ako v predošlom postupe, boli pripravené na pozorovanie v optickom mikroskope.

Z týchto dvoch postupov sa nakoniec viac osvedčil ten druhý, pri ktorom bol na prenos použitý gélový film. Grafénové šupinky pripravované týmto spôsobom dosahovali väčšie rozmery a ich povrch bol homogénnejší ako pri prvom postupe. Preto bola týmto spôsobom pripravená väčšina grafénových nanoštruktúr, ktoré mali potenciál byť nakontaktované a zmerané. U tohto postupu sa takisto osvedčilo vzorky pred samotnou exfoliaciou po opláchnutí navyše očistiť aj plazmou za použitia kombinácie plynov argón 80 % a kyslík 20 %) na zariadení NANO Plasma cleaner od firmy Diener (CEITEC).



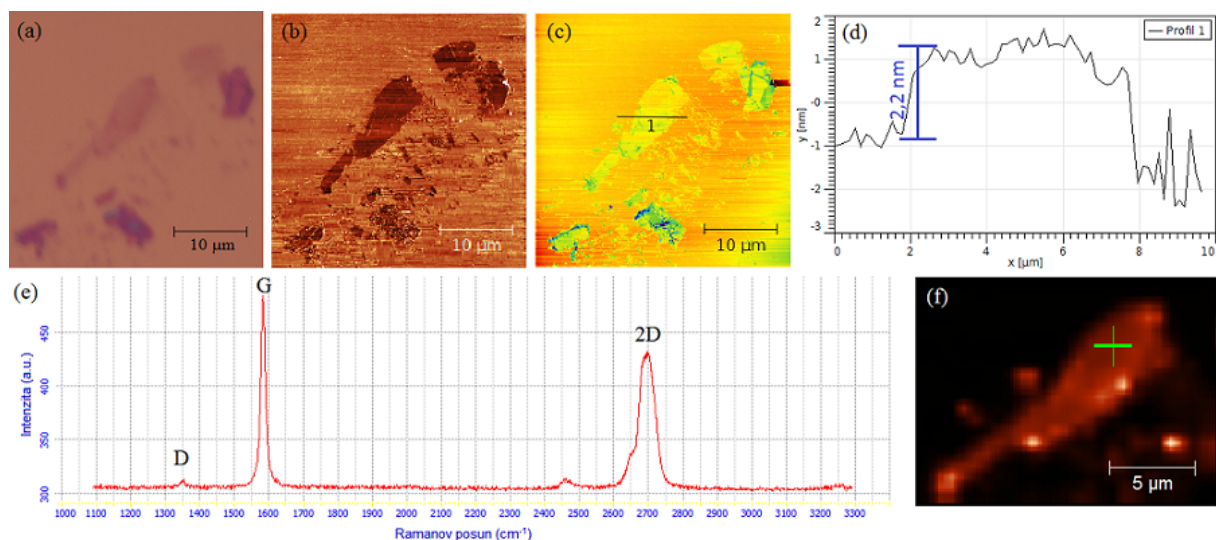
Obr. 6.4: Postup pri exfoliácii s lepiacou páskou a elastomérnym filmom znázornený krok po kroku na obrázkoch (a) – (l).

6.4 Zobrazovanie grafénu

Pre zobrazovanie grafénu boli využité metódy popísané v kapitole 3. Na hľadanie grafénových vrstiev bol použitý optický mikroskop Olympus MX51 patriaci CEITECu. Na meranie topografie mikroskopiou atómových síl bolo použité zariadenie NTegra Prima firmy NT-MDT na ÚFI, meranie prebiehalo v kontaktnom móde za použitia kremíkových hrotov CSG10 od výrobcu NT-MDT. Ramanove spektrá boli získané na zariadení NTegra Spectra firmy NT-MDT (CEITEC) v spolupráci s Ing. Martinom Konečným v laboratóriách Masarykovej Univerzity (vlnová dĺžka laseru bola $\lambda = 532 \text{ nm}$).

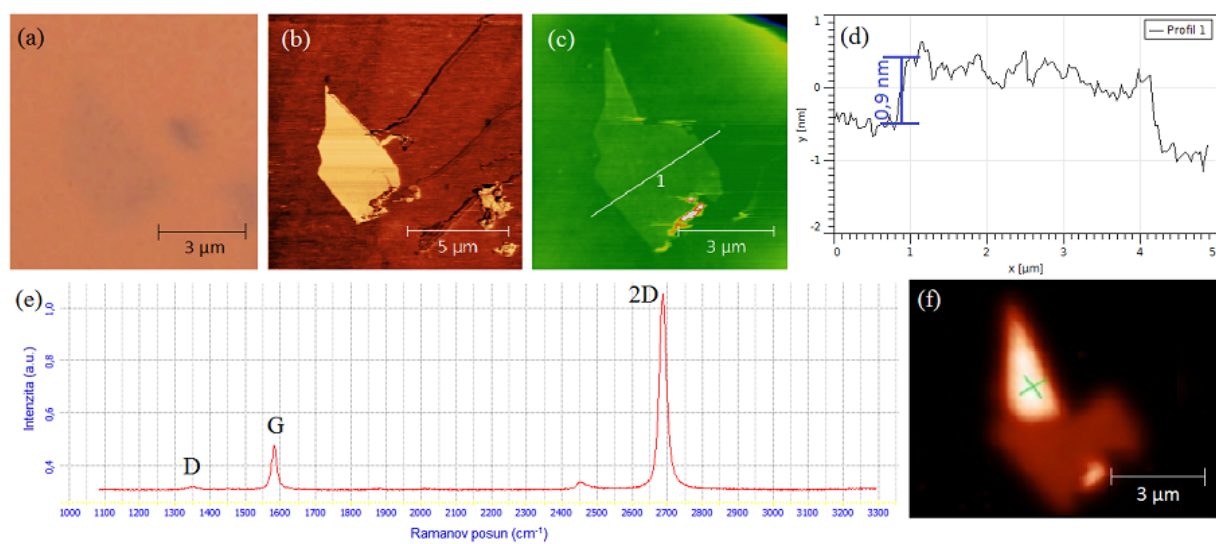
Na obrázkoch 6.5 až 6.8 sú grafénové šupinky zobrazené všetkými tromi metódami spolu so získaným Ramanovým spektrom. Obrázky (a) sú zakaždým fotografie šupiniek z optického mikroskopu, obrázky (b) znázorňujú laterálne sily pri meraní mikroskopiou atómových síl, na obrázkoch (c) sú znázornené topografie šupiniek získané mikroskopiou atómových síl spolu s označenými miestami, odkiaľ bol braný výškový profil šupinky, ktorý je na obrázkoch (d). Obrázky (e) reprezentujú Ramanove spektrá, obdržané v bodoch šupinky označených zeleným krížikom, ktoré sú znázornené na obrázkoch (f).

Na prvej sade obrázkov (obr. 6.5) je zmeraná a zobrazená grafénová šupinka, exfoliovaná prvým postupom, t.j. lepiacou páskou. Ako je vidieť z Ramanovho spektra, grafénová šupinka má dve vrstvy.

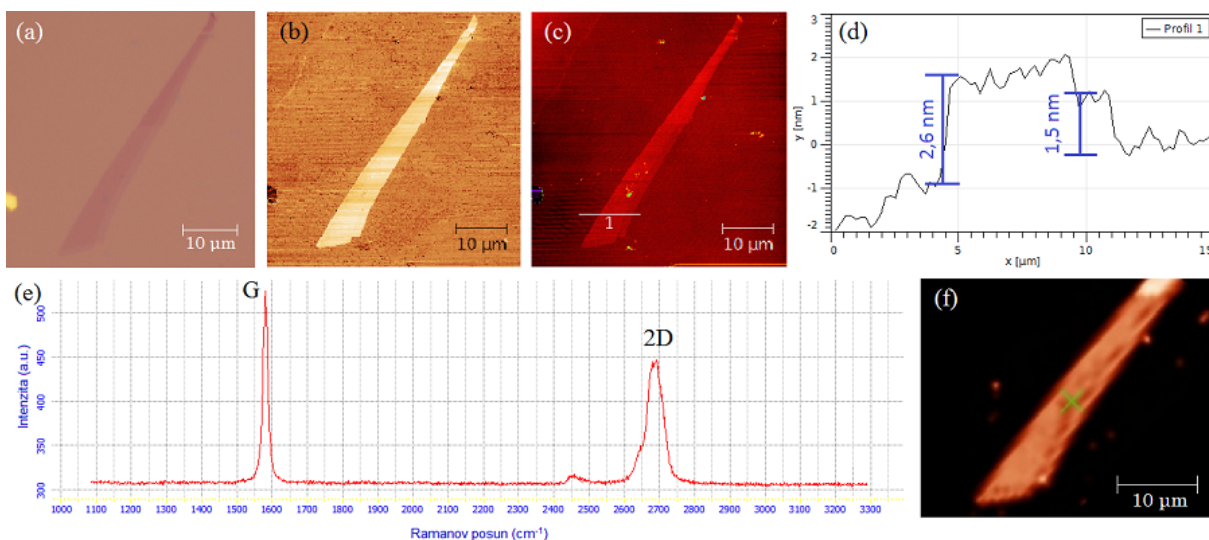


Obr. 6.5: Dvojvrstvá grafénová šupinka, exfoliovaná lepiacou páskou, zmeraná a zobrazená metódami: (a) optická mikroskopia, (b) – (d) AFM, (e) a (f) Ramanova spektroskopia.

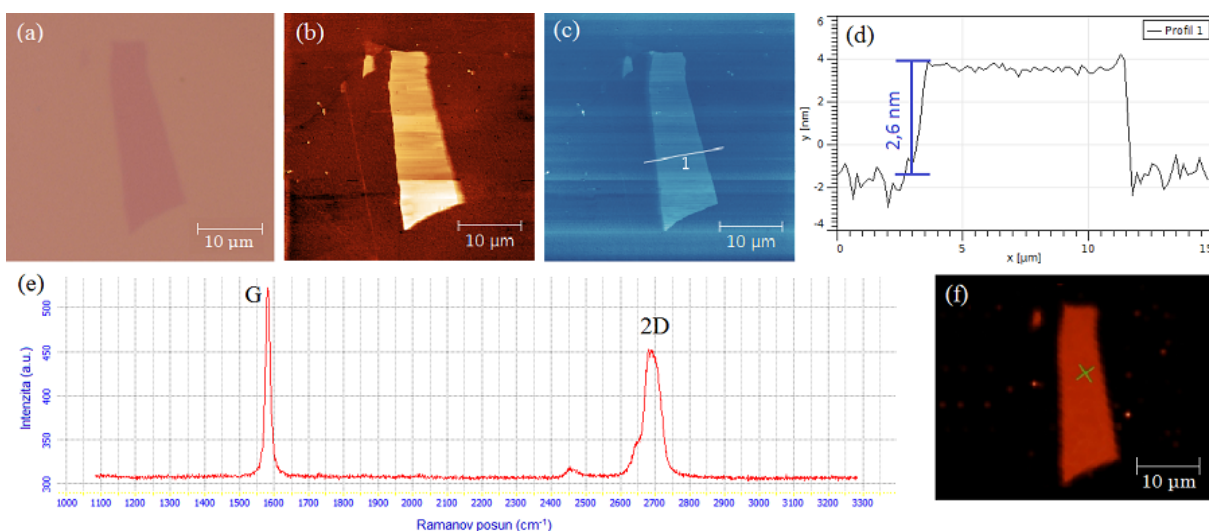
Na druhej sade obrázkov (obr. 6.6) je zmeraná a zobrazená grafénová šupinka, exfoliovaná druhým postupom, t.j. lepiacou páskou a elastomerným filmom. Podľa Ramanovho spektra tvorí celú šupinku monovrstva. Zaujímavé v tomto prípade je, že šupinka sa v priebehu merania na AFM v jednom mieste prehla, ako je vidieť na obrázku (obr. 6.6b), kde je šupinka v pôvodnom stave, a následne na (obr. 6.6c), kde je už šupinka prehnutá, avšak Ramanovo spektrum aj v mieste prehnutia poukazovalo na monovrstvu. To odpovedá tvrdeniu, ktoré sa uvádza v článku [23], že nepravidelnosti ako prehnutie grafénovej vrstvy nemá vplyv na kvalitu signálu G a 2D vrcholu v Ramanovom spektre. Na ďalších dvoch sadách obrázkov 6.7 a 6.8 sú v oboch prípadoch zmerané a zobrazené dvojvrstvové grafénové šupinky, exfoliované druhým postupom, t.j. lepiacou páskou a elastomerným filmom.



Obr. 6.6: Jednovrstvová grafénová šupinka, exfoliovaná gélom, zmeraná a zobrazená metódami: (a) optická mikroskopia, (b) – (d) AFM, (e) a (f) Ramanova spektroskopia.



Obr. 6.7: Dvojvrstvová grafénová šupinka, exfoliovaná gélom, zmeraná a zobrazená metódami: (a) optická mikroskopia, (b) – (d) AFM, (e) a (f) Ramanova spektroskopia.



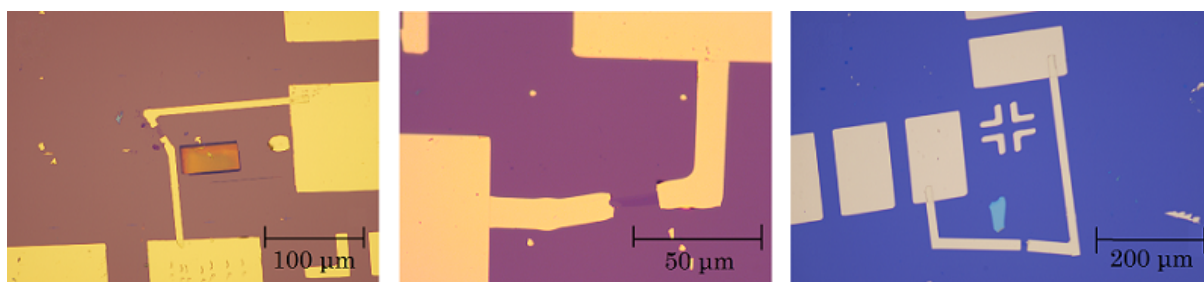
Obr. 6.8: Dvojvrstvová grafénová šupinka, exfoliovaná gélom, zmeraná a zobrazená metódami: (a) optická mikroskopia, (b) – (d) AFM, (e) a (f) Ramanova spektroskopia.

6.5 Druhý litografický krok

V druhom litografickom kroku sa na grafénových šupinkách s hrúbkou jednej alebo dvoch vrstiev vytvorili elektródy, umožňujúcich následné meranie transportných vlastností. Opláchnutá vzorka sa pred nanosením rezistu pokryla chemikáliou MCC Primer od firmy MicroChem, obsahujúca 20 % HMDS (Hexametyldisilazan), ktorá zlepšuje priľnavosť rezistu na vzorku pokrytú množstvom grafitových šupiniek po exfoliácii. MCC Primer sa nanášal pomocou Spin Coatera pri uhlovej rýchlosti 3000 – 5000 ot/min po dobu 20 – 30 s [26]. Následne sa na vzorku naniesol pozitívny rezist PMMA A4 s hrúbkou 170 nm ako pri prvom litografickom kroku a nechal sa vypieť.

Na takto pripravenú vzorku sa následne exponovali štruktúry, umožňujúce vodivé prepojenie grafénovej šupinky s väčšími kontaktami na vzorke (viď obr. 6.9), opäť za pomoci

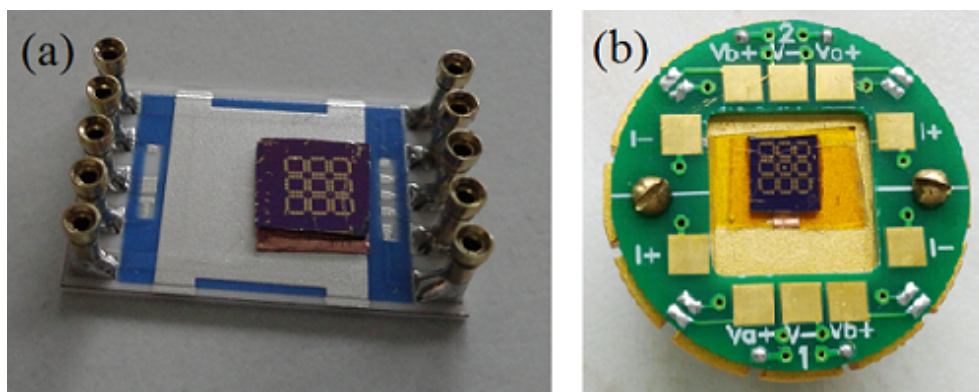
elektrónovej litografie na rastrovacom elektrónovom mikroskope Vega II, pri urýchľovacom napätí 30 kV a prúde PC16 – PC17 (s veľkosťou jednotiek v pA). Postup bol analogický ako pri prvej litografii, avšak pri kreslení štruktúr sa muselo postupovať obzvlášť opatrne, aby sa neosvietili nežiadané miesta na vzorke. Štruktúry sa kreslili za pomoci bitmapy, na ktorej bola fotografia vzorky z optického alebo rastrovacieho elektrónového mikroskopu. Bitmapa sa nastavila tak, aby jej značky k tomu určené presne splývali so značkami na vzorke. To sa dosiahlo osvecovaním malých oblastí v rohových častiach zorného poľa a následným posúvaním, natáčaním a zväčšovaním bitmapy tak, aby sa štruktúry úplne prekryli. Viac sa osvedčil snímok z elektrónového mikroskopu, pretože z jeho parametrov bolo možné lepšie nastaviť zväčšenie a zorné pole bitmapy. Po zjednotení štruktúr sa v Draw Beame nakreslili kontakty, ktoré čiastočne prekryvali šupinku a spustila sa litografia. Proces vyvolávania a lift-off bol analogický ako pri prvej litografii.



Obr. 6.9: Nakontaktované grafénové šupinky prostredníctvom zlatých elektród.

6.6 Kontaktovanie vzoriek do držiakov

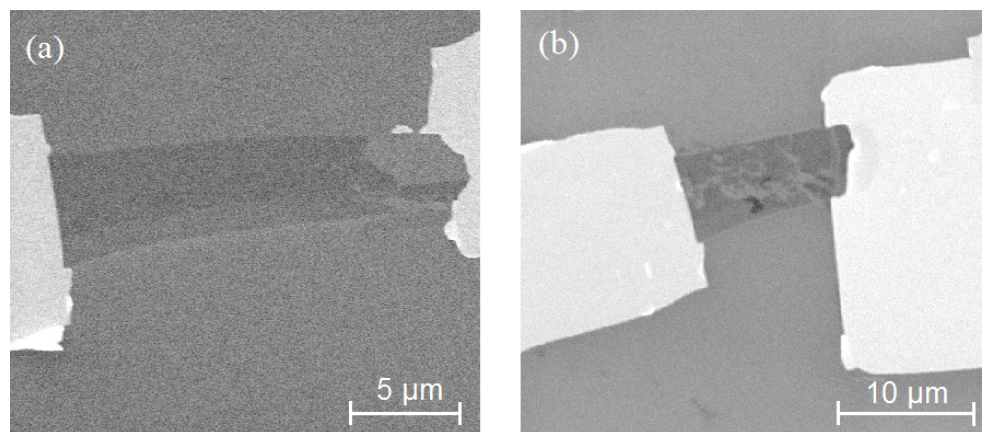
Prepojenie elektródy na vzorke s elektródou na držiaku, ktorý umožňuje napojenie na reálne meracie zariadenie sa uskutočnilo pomocou ultrazvukového zvárania zlatým drôtkom s priemerom $25\ \mu\text{m}$ na prístroji TPT Wire Bonder typu HB16 (CEITEC). K vytvoreniu spoja slúžila iba ultrazvuková energia a malá prítlačná sila. Použité boli dva typy držiakov umožňujúce meranie buď na vzduchu a vo vákuu (obr. 6.10a) alebo meranie v nízkych teplotách v magnetickom poli (obr. 6.10b).



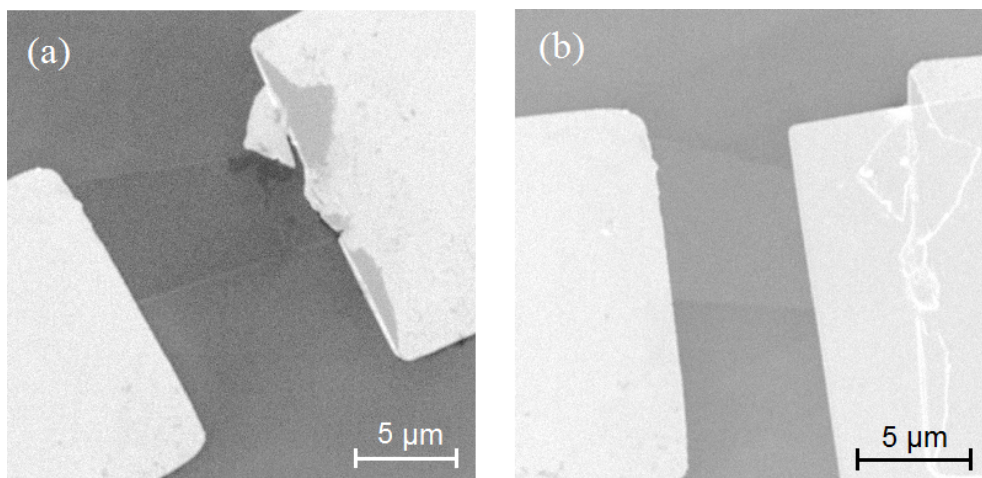
Obr. 6.10: Držiak umožňujúci meranie na vzduchu a vo vákuu (a) a držiak určený na meranie za nízkych teplôt a v magnetickom poli (b).

Meranie transportných vlastností sa však úspešne podarilo zrealizovať iba na držiaku určenom na meranie vo vzduchu a vo vákuu, pretože grafén na vzorke určenej na meranie v nízkych teplotách mal príliš veľký odpor, nezmerateľný použitým prístrojom PPMS od firmy Quantum Design.

V priebehu kontaktovania vzoriek na zariadení TPT Wire Bonder sa vyskytli komplikácie. Na predtým homogénnych a neporušených vrstvách grafénu (charakterizácie týchto šupiniek na obr. 6.7 a na obr. 6.8) boli po nakontaktovaní a skúšobnom meraní detekované značné trhliny, ktoré znemožňovali meranie transportných vlastností (obr. 6.11 a 6.12a). Nie je však vylúčené, že sa vzorky poškodili až počas skúšobného merania, pri ktorom však nebolo možné zmerať odpor, preto sa vzorky následne prezreli v SEMe, kde boli tieto poškodenia prvýkrát spozorované. Kvôli týmto trhlinám sa na grafénových vrstvách vytvárali elektrónovou litografiou nové kontakty, ktoré pokrývali trhliny, ašak po nakontaktovaní sa trhliny vyskytli opäť a v ešte väčšej miere (obr. 6.11b). Bolo zistené, že tieto problémy mohli byť spôsobené použitím poškodeného kontaktovacieho nástroja, kedy pre dobrý zvar s pevným spojením medzi drôtikom a elektródou muselo byť použité približne trojnásobne väčšie ultrazvukové budenie, než je obvyklé. Nakoniec až po výmene kontaktovacieho nástroja za správny sa už na novo nakontaktovanej grafénovej dvojvrstve (viď charakterizácia na obr. 6.8) nevyskytli tieto poškodenia (obr. 6.12b) a vzorku bolo možné bez problémov zmerať.



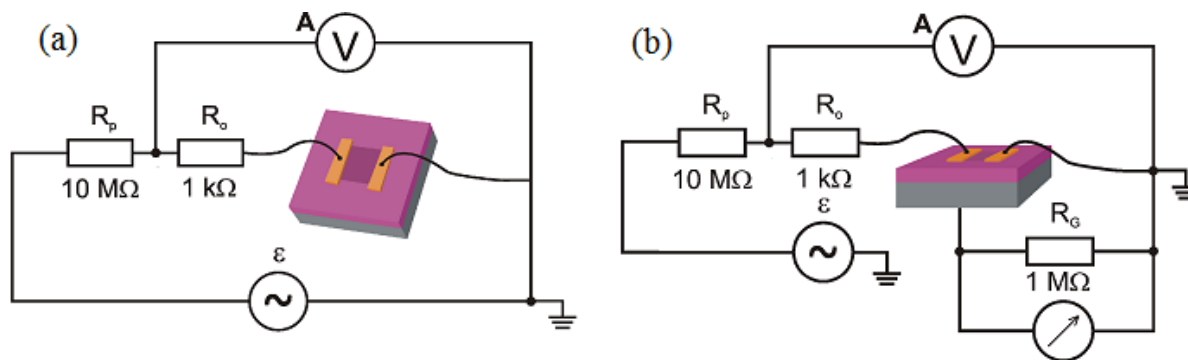
Obr. 6.11: Trhliny grafénových vrstiev spozorované v SEMe (a) a nové trhliny vzniknuté po opätovnom vytvorení kontaktov (prekrývajúcich pôvodnú trhlinu) elektrónovou litografiou a následným nakontaktovaním (b). V rozdiel intenzity signálu zo sekundárnych elektrónov je možné rozlíšiť jednu (v dolnej časti šupinky) a dve grafénové vrstvy.



Obr. 6.12: Trhliny v grafénovej dvojvrstve spozorované v SEMe (a) a neporušené grafénové vrstvy pozorované po opätovnom vytvorení kontaktov (prekrývajúcich pôvodnú trhlinu) elektrónovou litografiou a následným nakontaktovaním so správnym kontaktovacím zariadením (b).

6.7 Meranie rezistivity grafénovej dvojvrstvy

Skúšobné meranie grafénovej šupinky, teda dvojvrstvy popísanej v obrázkoch 6.8 a 6.12, bolo realizované meraním odporu medzi dvoma kontaktami, tj. dvojbodovou metódou. Zdrojom striedavého napätia (obvykle $\varepsilon = 1$ V) bol lock-in zosilovač Stanford SR830. Veľkosť prúdu určoval predradný odpor $10\text{ M}\Omega$. Ďalej prúd prechádzal cez odpor $1\text{ k}\Omega$ vstupnou zlatou elektródou na vzorke cez grafénovú štruktúru do uzemneného výstupného kontaktu. Signál, meraný voči zemi, bol privedený do kanálu lock-in zosilovača s označením A (obr. 6.13a) a bol vedený zo vstupnej elektródy na graféne. Správanie nosičov náboja v graféne pod vplyvom elektrického poľa bolo merané v podobnom usporiadaní ako skúšobné meranie odporu, pridaný bol ale ďalší zdroj, ktorý zaistil vznik elektrického poľa v nevodivej vrstve, tj. potenciálový rozdiel medzi hradlovou elektródou a grafénom (obr. 6.13b). Všetky merania boli ovládané programom vytvoreným v grafickom programovacom jazyku LabVIEW [25].

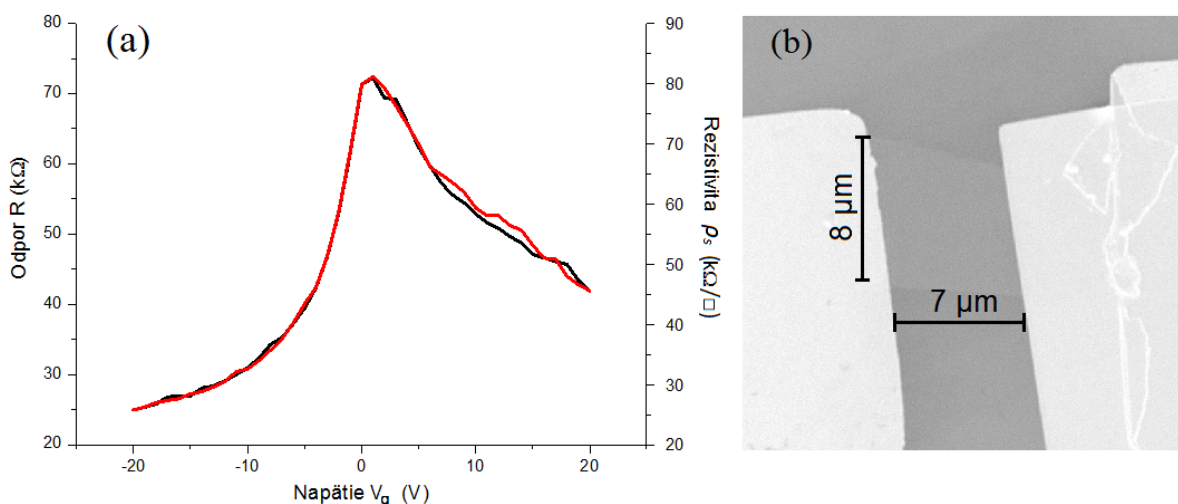


Obr. 6.13: Schéma zapojenia meracieho obvodu pre meranie dvojbodovou metódou (skúšobné meranie odporu) bez (a) a s použitím hradlového napätia (b). Písmeno A označuje kanál meracieho prístroja. Prevzaté z [26].

Z hodnoty nameraného odporu je možné podľa vzťahu (5.2) určiť vrstvomý odpor, resp. rezistivitu grafénovej vrstvy ρ_s . Pri skúšobných meraniach odporu grafénovej vrstvy na vzduchu (schéma zapojenia obr. 6.13a) bol nameraný odpor $R_1 = 39 \text{ k}\Omega$, zopakovaním tohto merania po čase bol nameraný odpor $R_2 = 70 \text{ k}\Omega$. Použitím týchto hodnôt a rozmerov grafénovej šupinky $W = 8 \text{ }\mu\text{m}$ a $L = 7 \text{ }\mu\text{m}$ (obr. 6.14b) boli dopočítané hodnoty tejto rezistivity grafénovej dvojvrstvy pre obe namerané hodnoty odporov: $\rho_{s1} = 45 \text{ k}\Omega$ a $\rho_{s2} = 80 \text{ k}\Omega$. Rozdiel v nameraných hodnotách môže byť spôsobený reakciou grafénu na adsorbované molekuly zo vzduchu, ktoré menia transportné vlastnosti grafénu zmenou počtu nosičov náboja. Ďalšie merania transportných vlastností (schéma zapojenia obr. 6.13b) tentokrát s hradlovým napätím prebiehali v dvoch prostrediach, a to na vzduchu a vo vákuu.

6.7.1 Meranie rezistivity s hradlovým napätím na vzduchu

Priložením hradlového napätia, ktoré bolo plynule menené od -20 V do $+20 \text{ V}$, sa menil odpor grafénovej vrstvy a prejavil sa ambipolárny efekt grafénu. Meranie hradlového napätia začínalo na hodnote $V_g = 0 \text{ V}$, pokračovalo do -20 V (červená krivka), odtiaľ cez 0 V do $+20 \text{ V}$ (čierna krivka) a naspäť do $V_g = 0 \text{ V}$ (červená krivka). Dáta merania odporu v závislosti na premennom hradlovom napätí V_g sú zaznamenané v grafe (obr. 6.14a). Po prepočítaní hodnôt odporu podľa vzťahu (5.2) bola do grafu vynesená závislosť rezistivity grafénovej vrstvy ρ_s na hradlovom napätí V_g . Diracov bod (maximum rezistivity) sa približne nachádza vo $V_g = 0 \text{ V}$. Vetva krivky v záporných hodnotách hradlového napätia mala očakávaný priebeh (viď obr. 2.5), ale v kladnej vetve krivky bol priebeh bohužiaľ skreslený. Je to spôsobené malým prúdom prechádzajúcim medzi hradlom a uzemnenou elektródou, ktorý bol dvakrát väčší ako v zápornej vetve. Táto nevyrovnanosť sa prejavila ešte viac pri meraní vo vákuu, preto tam bolo meranie zamerané len na zápornú vetvu krivky. Rezistivita sa pri meraní s $V_g = -20 \text{ V}$ v porovnaní s rezistivitou pri $V_g = 0 \text{ V}$ zmenila približne o 65 %.



Obr. 6.14: Graf závislosti odporu R a rezistivity grafénovej vrstvy ρ_s na hradlovom napätí V_g (a) a obrázok zo SEMu zobrazujúci meranú grafénovu šupinku a jej rozmery (b).

Zaujímavosťou tohto merania bolo, že tento dvojvrstvový exfoliovaný grafén takmer vôbec nevykazoval hysteréziu (červená a čierna krivka sa v grafe takmer prekrývajú), ktorá bola pozorovaná pri podobných meraniach, ale s CVD grafénom (viď [26]).

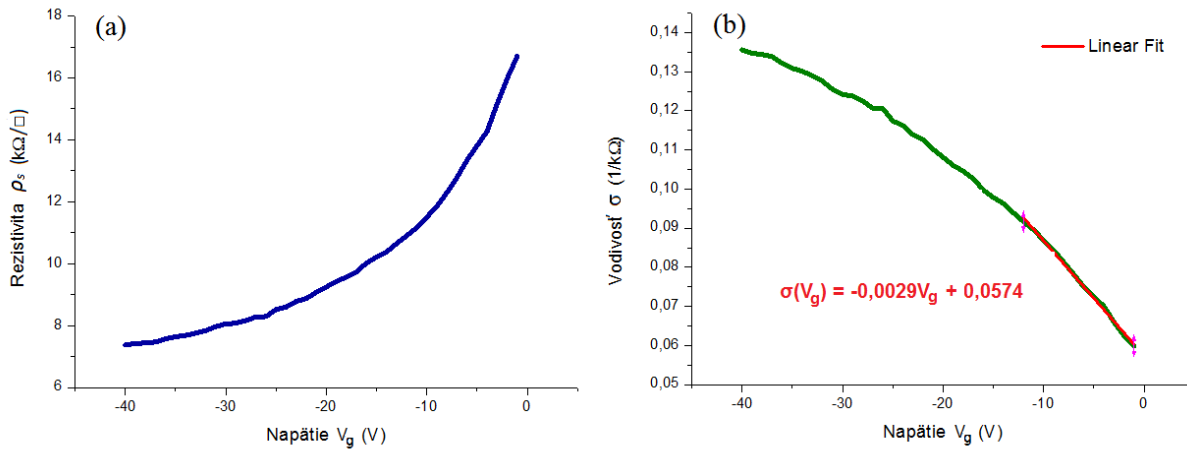
6.7.2 Meranie rezistivity s hradlovým napätím vo vákuu

Meranie vo vákuu prebiehalo v komplexnej vákuovej aparatuúre Antonín, umiestnenej v laboratóriu 518 na ÚFI. Pokiaľ je vzorka umiestnená do vákua, je značne znížená možnosť interakcie grafénu s molekulami vzduchu a prachovými časticami. Dopantov teda ubúda, mení sa rezistivita a Diracov bod sa obvykle môže posunúť [26]. To však nie je možné v tomto meraní posúdiť, pretože meranie vo vákuu bolo zamerané len na zápornú vetvu hradlového napätia kvôli vyššie uvedeným dôvodom.

Hradlové napätie V_g bolo pri meraní vo vákuu plynulo menené od 0 V do -40 V a späť. Rezistivita sa pri meraní s $V_g = -40$ V v porovnaní s rezistivitou pri $V_g = 0$ V zmenila približne o 59 %. Po prepočítaní hodnôt odporu bola do grafu vynesená závislosť rezistivity grafénovej vrstvy ρ_s na hradlovom napätí V_g (obr. 6.15a). Podľa vzťahu (5.3) boli získané hodnoty vodivosti σ grafénovej vrstvy, ktoré sa následne vyniesli do grafu v závislosti na hradlovom napätí V_g (obr. 6.15b). Najlineárnejšia časť tejto krivky bola preložená lineárnou závislosťou $y(x) = kx + q$ a zo smernice k priamky sa následne dopočítala pohyblivosť μ nosičov náboja zo vzťahov:

$$\sigma(V_g) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} \mu V_g \implies k = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} \mu \implies \mu = \frac{d}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} k, \quad (6.1)$$

kde d je hrúbka nevodivej vrstvy (pre SiO_2 je $d = 280$ nm), ε_0 je permitivita vákua ($\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Fm⁻¹) a ε_r je relatívna permitivita prostredia medzi elektródami (pre SiO_2 je $\varepsilon_r = 3,9$). Smernica priamky mala v tomto prípade hodnotu $k = 2,9 \cdot 10^{-6}$ F/Vs (obr. 6.15b).



Obr. 6.15: Graf závislosti rezistivity ρ_s na hradlovom napätí V_g (a) a graf závislosti vodivosti grafénovej vrstvy ρ_s na hradlovom napätí V_g preložený priamkou (b).

Pohyblivosť μ nosičov náboja zmeranej grafénovej dvojvrstvy bola $\mu = 235 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Koncentrácia nosičov náboja n vypočítaná podľa vzťahu (5.5) pre hodnotu $V_g = -20 \text{ V}$ mala hodnotu $n = 6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Správanie rezistivity exfoliovanej dvojvrstvy grafénu bolo taktiež testované v reakcii na osvetlenie vzorky ožiarením rentgenovými lúčmi zo zariadenia XPS⁵, ktoré je umiestnené v komplexnej vákuovej aparatúre. Hoci CVD grafén vykazuje silnú zmenu rezistivity spojenú s posunom Diracovho bodu [36], v tomto prípade na danej vzorke nebola pozorovaná žiadna zmena. Vzhľadom k povahe skúmanej vzorky nie je možné z tohto merania vyvodiť žiadny záver. Ožiarenie rentgenovým žiarením spôsobuje ionizáciu defektov a ich neutralizáciu elektróny z grafénu [36]. Pretože v dielektriku meraného vzorku sú však pravdepodobne prítomné vodivé kanály (čo naznačuje nenulový prúd medzi hradlom a uzemňujúcou elektródou na povrchu grafénu), nemusí k tomuto efektu vôbec dochádzať. Naviac sa jedná o grafénovú dvojvrstvu, ktorej chovanie sa môže značne odlišovať od grafénovej monovrstvy (viď časť 2.4 Monovrstva verus dvojvstva). Ožiarovanie exfoliovaného grafénu rentgenovým žiarením bude predmetom ďalšieho skúmania.

⁵z angl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy* – Rentgenová fotoelektrónová spektroskopia

Záver

Cieľom tejto bakalárskej práce bolo vypracovať rešeršnú štúdiu týkajúcu sa vlastností grafénu, jeho výroby a meraní elektrických a transportných vlastností na ňom, ktorá slúžila na zoznámenie sa s danou problematikou. Hlavným cieľom však bolo pripraviť grafénové nanoštruktúry použiteľné pre aplikácie pri meraní elektrických transportných vlastností grafénu. Postup pri príprave grafénových nanoštruktúr a priebeh jednotlivých meraní transportných vlastností v dvoch prostrediach bol podrobne krok po kroku popísaný v kapitole šesť, ktorá predstavovala samotnú experimentálnu časť práce.

V experimentálnej časti tejto bakalárskej práce boli grafénové vrstvy vytvárané mechanickou exfoliáciou dvoma spôsobmi, pomocou lepiacej pásky a pomocou elastomerného gélu. Na grafénových šupinkách boli vytvárané kontakty viackrokovou litografiou elektrónovým zväzkom. Nasledovalo kontaktovanie vzoriek do držiakov, pri ktorom vznikli komplikácie, ktoré spôsobili poškodenie a znehodnotenie drvivej väčšiny pripravených grafénových nanoštruktúr. Nakoniec sa na jednej pripravenej nepoškodennej vzorke s dvojvrstvovým grafénom úspešne podarilo zmerať elektrické transportné vlastnosti v dvoch prostrediach, a to na vzduchu a vo vákuu. Pri meraní bolo pozorovaných viacero zaujímavých javov: pri dvoch skúšobných meraniach odporu s časovým odstupom boli zmerané odlišné hodnoty odporov, čo nasvedčuje tomu, že grafén, ako jednovrstvový materiál, je veľmi reaktívny a citlivo reaguje na každý atóm, čiže aj na tie najmenšie zmeny vonkajších podmienok. Ďalej bolo zistené, že vzorka s exfoliovaným dvojvrstvovým grafénom takmer vôbec nevykazovala hysteréznu krivku pri meraní rezistivity s priloženým hradlovým napätím, ako je to v prípade CVD grafénu. Okrem toho bolo pozorované, že závislosť rezistivity grafénovej vrstvy na hradlovom napätí, napriek tomu, že sa jednalo o dvojvrstvu, ktorej chovanie sa môže odlišovať od grafénovej monovrstvy, mala v zápornej vetve očakávaný priebeh. Rezistivity pri $V_g = 0$ V a pri $V_g = -20$ V sa pri meraní na vzduchu líšili približne o 65 % a pri meraní vo vákuu pri $V_g = 0$ V a pri $V_g = -40$ V sa líšili o približne 59 %. Správanie rezistivity exfoliovej dvojvrstvy grafénu bolo taktiež testované v reakcii na osvetlenie vzorky ožiarením rentgenovými lúčmi, v tomto prípade však na danej vzorke nebola pozorovaná žiadna zmena. Pohyblivosť μ nosičov náboja zmeranej grafénovej dvojvrstvy vo vákuu bola $\mu = 235$ cm²/Vs.

Meranie elektrických transportných vlastností grafénu v tejto bakalárskej práci predstavuje prvé úspešné meranie exfoliovaného grafénu s priloženým hradlovým napätím na ÚFI. Takéto merania exfoliovaného grafénu sú sľubné pre mnoho aplikácií. Preto sa do budúcnosti budú skúmať vlastnosti exfoliovaných grafénových vrstiev v nízkych teplotách a v magnetickom poli, taktiež budú skúmané reakcie na rentgenové žiarenie a v aplikácii bude exfoliovaný grafén využitý ako senzor alebo pre selektívny rast.

Literatúra

- [1] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., *et al.*: Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004, Vol. 306, No. 5696, s. 666-669. ISSN 1095-9203.
- [2] GEIM, A. K., KIM, P.: Carbon Wonderland. *Scientific American*. 2008, Vol. 298, No. 4, s. 90-97. ISSN 0036-8733.
- [3] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): Compendium of Chemical Terminology. *Gold Book*. 2014, s. 1622. ISBN 0-9678550-9-8. Dostupné z: <<http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>>.
- [4] GRÉGR, J.: Moderní pohled na formy a modifikace uhlíku. *Technická Univerzita v Liberci*. 2004, s. 11. Dostupné z: <http://centrum.tul.cz/centrum/centrum/3Aplikace/3.2_publikace/%5B3.2.51%5D.pdf>.
- [5] KATSNELSON, M. I.: Graphene: carbon in two dimensions. *Materials today*. 2007, Vol. 10, No. 1-2, s. 20-27. ISSN 1369-7021.
- [6] GEIM, A. K.: Graphene: Status and Prospects. *Science*. 2009, Vol. 324, No. 5934, s. 1530-1534. ISSN 1095-9203.
- [7] LEE, C., *et al.*: Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*. 2008, Vol. 321, No. 5887, s. 385-388. ISSN 1095-9203.
- [8] MERIC, I., *et al.*: Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors. *Nature Nanotechnology*. 2008, Vol. 3, No. 11, s. 654-659. ISSN 1748-3387.
- [9] BUNCH, J. S., *et al.*: Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano letters*. 2008, Vol. 8, No. 8, s. 2458-2462. ISSN 1530-6984.
- [10] GEIM, A. K.: Náhodnou procházkou ke grafénu. *Československý časopis pro fyziku*. 2012, Vol. 62, No. 1, s. 15-27. ISBN 0009-0700.
- [11] WALLACE, P. R.: The Band Theory of Graphite. *Physical Review*. 1947, Vol. 71, No. 9, s. 622-634. ISSN 0031-899X.
- [12] LANDAU, L. D., LIFSHITZ, E. M. : Statistical physics. Part 1. Pergamon. 1980, s. 544. ISBN 978-0-7506-3372-7.
- [13] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S.: The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007, Vol. 6, No. 3, s. 183-191. ISSN 1476-1122.
- [14] FUCHS, J., GOERBIG, M. O., PLACAIS, B.: Grafen. Když se kvantová mechanika a relativita potkají při obyčejném tahu tužkou. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. 2011, Vol. 56, No. 4, s. 265-275. ISBN 0032-2423. Dostupné z: <<http://dml.cz/dmlcz/142017>>.
- [15] PROCHÁZKA, P.: *Příprava grafenu metodou CVD*. [Diplomová práce.] Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. s. 65.

- [16] LI, X., *et al.*: Large-area synthesis of highquality and uniform graphene films on copper foils. *Science*. 2009, Vol. 324, No. 5932, s. 1312-1314. ISSN 1095-9203.
- [17] AVOURIS, P., DIMITRAKOPOULOS, CH.: Graphene: synthesis and applications. *Materials Today*. 2012, Vol. 15, No. 3, s. 86-97. ISSN 1369-7021.
- [18] NOVOSELOV, K. S., *et al.*: A roadmap for graphene. *Nature*. 2012, Vol. 490, No. 7419, s. 192-200. ISSN 0028-0836.
- [19] NOVOSELOV, K. S.: Grafén: materiály v plochom svete. *Československý časopis pro fyziku*. 2012, Vol. 62, No. 1, s. 28-38. ISBN 0009-0700.
- [20] KUNGL. VETENSKASPS-AKADEMIEN: Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010, Graphene. *The Royal Swedish Academy Of Science*. 2010, s. 10. ISBN 978-91-7190-138-5. Dostupné z: <http://www.kva.se/globalassets/priser/nobel/2010/sciback_fy_10.pdf>.
- [21] GEIM, A., K., MACDONALD, A., H.: Graphene: Exploring carbon flatland. *Physics today*. 2007, s. 35-41. ISSN 0031-9228.
- [22] BEISER, A.: Úvod do moderní fyziky. Praha: Academia, 1975, s. 632.
- [23] GRAF, D., *et al.*: Raman imaging of graphene. *Solid State Communications*. 2007, Vol. 143, No. 1, s. 44-46. ISSN 0038-1098.
- [24] BLAKE, P., *et al.*: Making graphene visible. *Applied Physics Letters*. 2007, Vol. 91, No. 6, s. 063124 – 063124-3. ISSN 00036951.
- [25] FRANK, L., KRÁL, J.: Metody analýzy povrchů: iontové, sondové a speciální metody. Praha: Academia, 2002. s. 489. ISBN 80-200-0594-3.
- [26] LIŠKOVÁ, Z.: *Tvorba nanostruktur a nanosoučástek pro oblast nanoelektroniky a spintroniky*. [Dizertačná práce.] Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2015. s. 106.
- [27] GREGOR, M., LUKIANENKO L.: Ramanova spektroskopia a jej využitie v geovedných odboroch. *Spravodaj Slovenskej spektroskopickéj spoločnosti*. 2011, Vol. 18, No. 1, s. 5-9. ISSN 1338-0656. Dostupné z: <<http://www.spektroskopia.sk/spravodaj/Spravodaj18-1.pdf>>.
- [28] MALARD, L., M., *et al.*: Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*. 2009, Vol. 473, No. 5, s. 51–87. ISSN 0370-1573.
- [29] MCCORD, M., A., ROOKS, M., J.: Electron beam lithography. In *SPIE Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication*. 1997, s. 776. ISBN 0819423785.
- [30] VÝBORNÝ, Z.: Elektronová litografie pro nanotechnologie. *Jemná mechanika a optika*. 2005, Vol. 50, No. 11-12, s. 313-318. ISBN 0447-6441. Dostupné z: <<http://jmo.fzu.cz/2005/Jmo-11-12/Optika11-12.pdf>>.

-
- [31] HRDÝ, R.: Elektronová mikroskopie (SEM, TEM, příprava vzorků, EDX, WDX). *Moderní nanotechnologie na počátku 21. století*. 2013, s. 119 – 128. ISBN 978-80-214-4802-5. Dostupné z: <http://web2.mendelu.cz/af_239_nanotech/data/soubory/kniha_nanoteam.pdf>.
- [32] KORMOŠ, L.: *Aplikace grafénové membrány v nanoelektronických zařízeních*. [Diplomová práce.] Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2015. s. 59.
- [33] HULVA, J.: *Příprava a charakterizace elektrických vlastností CVD grafenových monokrystalů*. [Diplomová práce.] Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2014. s. 53.
- [34] NOGAJEWSKI, K.: The physics and technology of van der Waals heterostructures. [Příspěvek z konference.] *Seminar on the Physics of Semiconductors, University of Warsaw*. 2014, s. 42.
- [35] CASTELLANOS-GOMEZ, A. , *et al.* : Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. *2D Materials*. 2014, Vol. 1, No. 1, s. 1002. Dostupné z: <<https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1311/1311.4829.pdf>>.
- [36] PROCHÁZKA, P., *et al.*: X-ray induced electrostatic graphene doping via defect charging in gate dielectric. [Připravovaný článek.] 2016, s. 22.

Zoznam použitých skratiek

1D	jednorozmerný (<i>one-dimensional</i>)
2D	dvojrozmerný (<i>two-dimensional</i>)
3D	trojrozmerný (<i>three-dimensional</i>)
AFM	mikroskopia atómových síl (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
CEITEC	Stredoeurópsky technologický inštitút (<i>Central European Institute of Technology</i>)
CVD	chemická depozícia z plynnej fázy (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
EBL	litografia elektrónovým zväzkom (<i>Electron Beam Litography</i>)
HMDS	Hexametyldisilazan
IBAD	naprašovanie s asistujúcim iónovým zväzkom (<i>Ion Beam Assisted Deposition</i>)
IPA	Isopropylalkohol
LF	laterálne sily (<i>Lateral Forces</i>)
LG	vrstvy grafénu (<i>Layer Graphene</i>)
MIBK	Metylisobutylketón
PC	<i>Probe Current</i>
PMMA	Polymetylmetakrylát
SEM	rastrovacia elektrónová mikroskopia (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
ÚFI	Ústav fyzikálneho inžinierstva
XPS	Rentgenová fotoelektrónová spektroskopia (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)